

Kalorimetrische und dielektrische
Untersuchungen über Alkoholanlagerung
an Kunstharz-Kationenaustauschern

von

KLAUS ALFRED ULBRICHT

München 1964

Kalorimetrische und dielektrische Untersuchungen über

Alkoholanlagerung an Kunstharz-Kationenaustauschern

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München

vorgelegt

von

Klaus Alfred Ulbricht

aus

Berlin

im Februar 1964



Berichterstatter: 1. Prof.Dr.G.Dickel
2. Prof.Dr.Dr.h.c. G.-M.Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 24.6.1964

Meinem Vater,
Dr. Ing. Günther Ulbricht.

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit zwischen September 1962 und September 1963 am Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München angefertigt.

Meinem verehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. G. Dickel

danke ich für wertvolle Ratschläge, sein Interesse an dieser Arbeit, und die großzügige Behandlung meiner Angelegenheiten.

Dem Vorstand des Institutes

Herrn Professor Dr. Dr. h.c. G.-M. Schwab

bin ich für das Entgegenkommen, diese Arbeit an seinem Institut durchführen zu können, und für seine wohlwollende Anteilnahme zu großem Dank verpflichtet.

Herrn Dr. K. Bunzl und Herrn Dr. G. Zundel danke ich für wertvolle Anregungen, Herrn Diplomchemiker A. Ehrl für seine anregenden Diskussionsbeiträge.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglichte mir die Anfertigung der Arbeit durch Gewährung eines Stipendiums.

Inhalt

	Seite
A) Einleitung und Problemstellung	1
B) Experimenteller Teil	3
1. Vorbereitung der Messungen und verwendete Substanzen	3
2. Der Thermostat	5
3. Der lichtelektrische Verstärker	6
C) Theorie der Wärmeflußmethode	7
D) Die Meßergebnisse und deren Diskussion	12
1. Die Adsorptionseenthalpie als Funktion der Vernetzung für Methylalkohol und seine n-Homologen als Parameter	12
2. Ein Vergleich mit hochporösem Austauschere	18
3. Abschätzung der mittleren Verweilzeit	20
E) Aus der Theorie der Dielektrizitätskonstanten	21
1. Grundbegriffe	21
2. Gleichungen zwischen dem Dipolmoment und der Dielektrizitätskonstanten	23
3. Die Relaxationszeit	24
4. Debyesche Verluste	27
5. Maxwell-Wagner Verluste	28
F) Die Zelle zur Messung der Dielektrizitätskonstanten und des dielektrischen Verlustes	32
G) Die Dielektrizitätskonstante und der dielektrische Verlust an der H-Form des fünfprozentig vernetzten Austauschers Lewatit S 100.	35
1. 5/00/H Methanol	35
2. 5/00/H Äthanol	41
3. 5/00/H Propanol	52
4. 5/00/H Butanol	52
H) Die Dielektrizitätskonstante und der dielektrische Verlust an der H-Form des zehnprozentig vernetzten Austauschers Lewatit S 100	53
1. 10/00/H Methanol	53
2. Die Berechnung der spezifischen Polarisierung	54
3. 10/00/H Äthanol, n-Propanol	62
J) Die Berechnung der freien Aktivierungsenergie der Dipolorientierung	63
K) Genauigkeit der Ergebnisse	67
L) Zusammenfassung	68
M) Literaturverzeichnis	70

A) Einleitung und Problemstellung.

Im physikalisch chemischen Institut der Universität München sind, um den Wasseranlagerungsmechanismus an Ionenaustauschern zu untersuchen, hauptsächlich thermodynamische Untersuchungen durchgeführt worden. Dies waren vor allem Messungen der Wärmetönung und der Temperaturabhängigkeit der freien Energie. Die dabei gemessene Enthalpie der Wasseranlagerung ist ein Maß für die Festigkeit einer Bindung.

DICKEL, DEGENHART, HAAS und HARTMANN [1] untersuchten die thermodynamischen Funktionen der Wasseradsorption an den Alkaliformen des Polystyrolsulfonsäureharzes und des Phenol-Naphtalin-Sulfonsäureaustauschers.

Weitere Methoden zur Untersuchung des Anlagerungsmechanismus beziehen sich auf atomare und molekulare Vorgänge. Es handelt sich im Gegensatz zum ersten Meßverfahren mehr um physikalische Meßmethoden, nämlich um die Messung der Dielektrizitätskonstanten (DK) und des dielektrischen Verlustes (DV). Diese Methoden lassen die Bindungsfestigkeit aus der Orientierbarkeit erkennen. DICKEL und BUNZL [2] untersuchten so die Anlagerung von Wasser an Kationenaustauschern und Anionenaustauschern. Dabei wurde gezeigt, daß bei der Wasseraufnahme deutlich voneinander abgegrenzte Hydratationszustände auftreten. Insbesondere wurde festgestellt, daß die mit Wasserstoffionen beladenen Austauscher bis zu beginnender Dissoziation zwei Wassermoleküle aufnehmen, die mit Cl-Ionen beladenen Anionenaustauscher drei und die mit Kalium- bzw. Natriumionen beladenen Austauscher vier Wassermoleküle.

Von besonderem Interesse ist es nun, das Anlagerungsverhalten zu untersuchen, wenn das Wasser durch einen Alkohol ersetzt wird. Dabei wird eine H-Gruppe des Wassers gegen ein organisches Radikal ausgetauscht.

In der vorliegenden Arbeit war die Aufgabe gestellt, die Anlagerung des Methanols zu untersuchen. Als Versuchsmaterial

sollte ein Polystyrolsulfonsäureaustauscher mit verschiedenem Vernetzungsgrad dienen. ZUNDEL, NOLLER und SCHWAB [3] fanden, daß die Sulfonsäuregruppen dieses Austauschers nach scharfer Trocknung durch Wasserstoffbrückenbindungen (W.Br.Bi.) verknüpft sind. Dies war für die vorliegende Untersuchung ein wesentlicher Anknüpfungspunkt. Insbesondere sollte die Abhängigkeit der Bindungsfestigkeit von der Vernetzung der Austauschermatrix festgestellt werden. Weiterhin war die Frage zu klären, wie sich die Größe des Alkoholmoleküls auf die Bindungsfestigkeit auswirkt.

Hand in Hand mit den kalorimetrischen Messungen sollten DK und DV des Austauscher-Alkohol-Systems bestimmt werden. Derartige Messungen eignen sich besonders gut zur Untersuchung der stufenweisen Lösungsmittelabsorption. Man erspart sich auf diese Weise die zeitraubenden^{x)} und schwierigen Messungen der differentiellen Enthalpie.

Ebenfalls charakteristisch für die Bindungsfestigkeit ist die spezifische Polarisation. Sie stellt eine weitere Möglichkeit zur Erforschung der Eigenschaften derartiger Systeme dar. Dazu gehört auch die Messung der Relaxationszeit, die ein Kriterium für einen oder mehrere gleichzeitig vorhandene Anlagerungszustände bietet.

Schließlich war noch die freie Aktivierungsenergie der Dipolorientierung zu bestimmen, um einen Vergleich mit den von BUNZL [4] für das System Austauscher-Wasser gemessenen Werten zu erhalten.

^{x)} Der Verfasser mußte seinen Meßplatz wegen Umbau des Hauses auflösen.

B) Experimenteller Teil.

1. Vorbereitung der Messungen und verwendete Substanzen.

Bei den Untersuchungen wurde ein Kationenaustauscher, ein Polystyrolsulfonsäureharz, verwendet. Dieses gehört zu den wichtigsten Polymerisationsharzen, die sich von den früher verwendeten Polykondensationsharzen durch eine größere chemische und thermische Beständigkeit unterscheiden. Außerdem lassen sich Vernetzungsgrad und Teilchengröße besser steuern [5].

In die vernetzten Polystyrole werden durch nachträgliche Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure Sulfonsäuregruppen eingeführt. Als Brückenbildner wird Divinylbenzol (DVB) verwendet. Man benutzt dabei ein technisches Produkt, das zu 40 % aus einer Mischung der verschiedenen Divinylbenzol-Isomeren und zu 60 % aus Äthylstyrol besteht. Der angegebene DVB-Gehalt bezieht sich auf Molprocente reinen Divinylbenzols in der Polymerisationsmischung und bezeichnet den Vernetzungsgrad.

Bei der Perlpolymerisation fügt man dem monomeren Gemisch einen Polymerisationskondensator hinzu und läßt diese Mischung in eine wäßrige Lösung einfließen, wo sie in Form von Tröpfchen suspendiert wird. Der so hergestellte Austauscher ist homogen und durchsichtig.

Eine neuere Art der Herstellung erlaubt es, poröse Austauscher herzustellen. Man gibt zum Ausgangsprodukt Heptan hinzu, welches in diesem löslich ist, in den Folge- bzw. Endprodukten jedoch nicht mehr. Bei der Polymerisation scheidet sich das Heptan wahrscheinlich im Inneren des Austauschers in Form von Tröpfchen ab. An diesen Stellen wird die Bildung von Vernetzungsbrücken verhindert und der gewonnene Austauscher ist undurchsichtig und porös. Sättigt man ihn mit Wasser, so entstehen milchig opaleszierende Kugeln. Offensichtlich füllen sich jetzt die durch Heptantröpfchen gebildeten "Poren" mit Wasser auf.

Der in der vorliegenden Arbeit untersuchte Austauscher war ein Polystyrolsulfonsäureharz (Lewatit S 100) unterschiedlichen Vernetzungsgrades. Ein Austauscher war durch Heptanzusatz porös gemacht.

Bei der folgenden Aufzählung bedeutet die Zahl vor dem ersten Strich den Prozentsatz Divinylbenzol, die Zahl zwischen den Strichen ist ein Maß für den Heptanzusatz, und der Buchstabe nach dem zweiten Strich gibt die Beladungsform an. Die untersuchten Austauscher wurden uns von den BAYER-Werken AG zur Verfügung gestellt. Es waren dies im einzelnen:

Lewatit S 100	2/00/H
"	5/00/H
"	7,5/00/H
"	10/00/H
Lewatit S 100	2/50/H \ (porös)

Das Alkoholgewicht pro Austauscherprobe wird in Mol Alkohol pro Val Austauscher angegeben. Es gilt:

$$n = \left(\frac{m}{m_0} - 1 \right) 1000/M/BW \quad \frac{\text{Mol Alkohol}}{\text{Val Austauscher}}$$

m = Gewicht der Probe, m_0 = Trockengewicht, M = Molekulargewicht des Alkohols. Der Beladungswert BW des Austauschers ist definiert als

$$BW = \frac{m \text{ Val Ion.}}{g \text{ volltrockener Austauscher in Ionform}}$$

Die Beladung findet in Glasfrittensäulen statt. Der gereinigte Austauscher wird mit 2n HCl in die H-Form übergeführt. Dabei wird mit Salzsäure im Überschuß gearbeitet, um eine Vollbeladung zu erreichen. Nach gründlichem Waschen mit destilliertem Wasser wird der Austauscher mit NaCl unbeladen und das Eluat

zur Bestimmung des Beladungswertes titriert.

Für die Gewinnung des Trockenwertes wird eine Parallelprobe bei 80°C drei Tage lang im Vakuumofen über Phosphorperoxyd getrocknet. Auch nach längerer Trocknungszeit konnte keine Gewichtsabnahme mehr festgestellt werden. Da manche Austauscher bei zu hoher Temperatur altern, wurde dieser Bezugspunkt gewählt.

Auf dieselbe Art wurde der zur Reaktion verwendete Austauscher getrocknet.

Als Lösungsmittel wurden Alkohole der Firma MERCK für Chromatographie verwendet, und zwar Methanol und seine n-Homologen C₂ - C₄. Da der Austauscher Wasser begieriger als Alkohol anlagert, waren wasserfreie Alkohole Voraussetzung für eine fehlerfreie Enthalpiebestimmung. Der von der Firma angegebene höchste Wassergehalt betrug für

Methanol	0,05 %
Äthanol	0,2 %
n-Propanol	0,1 %
n-Butanol	0,2 %

Diese Werte wurden gaschromatographisch nachgemessen, wobei die angegebenen Maximalwerte nicht erreicht wurden.

In einer Trockenkammer, Luftfeuchtigkeit 0 %, wurden die Reaktionsgefäße gefüllt und verschlossen.

2. Der Thermostat.

Bei Anlagerung des Alkohols an den Austauscher wurde die freiwerdende Enthalpie mit einem hochempfindlichen Kalorimeter gemessen.

Als Kalorimeter diente ein luftdicht verschlossenes Gefäß, auf dessen Boden der Austauscher in einer kleinen Schale untergebracht war. Die im Deckel des Kalorimeters befindliche Flüssigkeit (Methanol oder seine n-Homologen C_2 bis C_4) konnte mit dem Austauscher isotherm zur Reaktion gebracht werden. In der Wand des Kalorimeters untergebrachte Thermoelemente ermöglichten die Beobachtung des Reaktionsablaufes: die Thermospannung wurde auf ein Galvanometer gegeben, so daß sich der Temperaturverlauf während der Reaktion genau verfolgen ließ. Die Schale war von einer Heizwicklung umgeben, durch die eine Eichwärme in das Kalorimeter geschickt werden konnte. Diese Eichwärme wurde durch Kompensation der verwendeten Strommenge bestimmt.

Das Kalorimeter war in einem auf konstanter Temperatur befindlichen Messingzylinder untergebracht. Dieser Messingzylinder stand in einem Thermostaten, dessen Temperatur $25 \pm 0,005^\circ C$ betrug [6].

3. Der lichtelektrische Verstärker.

Die der Enthalpie proportionalen Galvanometerausschläge wurden von einem sehr empfindlichen Photozellenkompensator aufgeschrieben, der eine Registrierung von Gleichspannungen zwischen 10^{-6} und 10^{-3} Volt ermöglichte. Als Vorlage diente ein Photozellenkompensator nach W.LEO und W.HÜBNER [7,8], der mit leichten Abänderungen folgendermaßen arbeitete:

Die zu messende Thermospannung E_x wird auf ein Galvanometer gegeben, dessen Spiegel zwei hintereinander geschaltete Photozellen beleuchtet (Abb.2). Ein Abgriff zwischen den Zellen steuert das Gitter einer Verstärkerröhre. Je nach Beleuchtung stellt sich ein bestimmter Widerstand der Photozellen ein, und damit eine bestimmte Gittervorspannung. Ist die Thermospannung Null, so stellt man mit Hilfe des Potentiometers P_2 (zur Gitterregulierung) die Gitterspannung so ein, daß kein Anodenstrom I_a fließt. Bei anwachsender Spannung E_x schlägt das Galvanometer aus

Damit werden die Photozellen anders beleuchtet und es fließt ein Anodenstrom I_a . Dieser erzeugt an R_n den Spannungsabfall $I_a R_n$, welcher dem durch E_x hervorgerufenen Galvanometerauschlag entgegenwirkt. Besitzt das Galvanometer keine Richtkraft, so kommt es zur Ruhe, sobald $I_a R_n$ gleich E_x ist. Der Anodenstrom I_a ist also proportional E_x . Bei Verwendung eines Galvanometers mit Richtkraft würde für $E_x - I_a R_n = 0$ das Galvanometer wieder in seine Nullstellung zurückkehren, wobei aber auch $I_a = 0$ werden würde und das Gleichgewicht wieder gestört wäre (d.h. das Galvanometer schlug wieder aus). Es muß eine Restspannung $\Delta E = E_x - I_a R_n$ vorhanden sein, damit der Strom I_a bestehen bleibt. Diese Restspannung erzeugt am Galvanometer gerade das Drehmoment, das der jeweiligen Rückstellkraft in eingeregelter Zustand das Gleichgewicht hält. ΔE bewirkt eine Abweichung von der genauen Kompensation, die um so kleiner ist, je kleiner die Richtkraft und je größer die Spannungsempfindlichkeit des Galvanometers sind. Da der Betrag der Thermospannung entsprechend der freiwerdenden Reaktionswärme verschieden große Werte annimmt und dieses nicht immer durch zweckmäßiges Einwiegen des Austauschers vorhergesehen werden kann, wurde in den Kompensationskreis ein Spannungsteiler eingebaut, der eine Bereichsumschaltung ermöglichte. Parallel zu einem Festwiderstand R_1 , in Reihe mit dem Kompensationswiderstand R_n , liegt ein Spannungsteiler R_2 . Entsprechend der Stellung des Schalters S fließt dann ein mehr oder weniger großer Teilstrom des Anodenstromes durch den Kompensationswiderstand R_n .

C) Theorie der Wärmeflußmethode.

Die pro Zeiteinheit durch die Wand eines Kalorimeters strömende Wärmemenge ist nach Newton der jeweils herrschenden Temperaturdifferenz proportional:

$$dQ/dt = k (T_k - T_o) \quad (1)$$

Dabei ist T_k die Temperatur des Kalorimeters, T_o die Außentemperatur und k eine von Masse und spezifischer Wärme der zwischen Kalorimeter und Thermostat befindlichen Trennschicht abhängige Konstante, die Wärme flußzahl. Voraussetzungen für die Gültigkeit des Newtonschen Gesetzes sind die zeitliche Konstanz von T_o und eine nicht zu große Temperaturdifferenz ($T_k - T_o$). Die bei einer im Kalorimeter stattfindenden Reaktion insgesamt ausgetauschte Wärmemenge Q ergibt sich durch Integration über die Zeit:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} k (T_k - T_o) dt \quad (2)$$

Wählt man das zeitliche Intervall so, daß die Temperaturdifferenz ($T_k - T_o$) zur Zeit t_1 und t_2 gleich Null ist, so stellt Q die während des Versuches freigewordene Wärmemenge dar.

Die freiwerdende Wärmemenge besteht aus zwei Anteilen: der momentanen Temperaturdifferenz zwischen Kalorimeter und Thermostaten, multipliziert mit der Wärme flußzahl k , und der Temperaturänderung des Kalorimeters mit dem Wasserwert W :

$$dQ = (T_k - T_o) k dt + W d\bar{T}_k \quad (2')$$

Die Wärmeentwicklung pro Zeiteinheit beträgt:

$$Q = k \int_{t_1}^{t_2} (T_k - T_o) dt + \frac{W}{k} \left[T_k - T_o \right]_{t_1}^{t_2} \quad (2'')$$

Das zweite Glied in Gl. 2'' wird Null, wenn vor und nach Ablauf des Versuches ($T_k - T_o$) entweder gleich Null ist oder den gleichen Wert besitzt. In beiden Fällen stellt

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} k (T_k - T_o) dt \quad (2)$$

die gesamte während des Versuches freiwerdende Wärmemenge dar. Die Wärmeflußzahl wird nicht benötigt, da sie bei der Eichung herausfällt.

Aufgezeichnet wird ein der Temperaturdifferenz proportionaler Strom, dessen Zeitintegral der Wärmemenge Q entspricht. Diese Stromkurve läßt sich graphisch integrieren. Durch die nach jeder Reaktion vorgenommene Eichung läßt sich die Fläche in eine Energie umrechnen.

Bei geringen Temperaturdifferenzen dauert es sehr lange, bis $(T_k - T_o)$ Null wird. Außerdem machen sich geringe Schwankungen der Thermostatentemperatur bemerkbar. Daher wurde von der Möglichkeit Gebrauch gemacht, die Temperaturdifferenz zu Anfang und Ende des Versuches gleich zu halten, ohne daß sie Null wird.

Ausgehend vom thermischen Gleichgewicht $(T_k - T_o)$ gibt man in das Reaktionsgefäß vor Beginn der Reaktion mittels der Heizwicklung eine geringe Vorwärme Q_v . Dadurch bildet sich eine Temperaturdifferenz $(T_k - T_o)_o$. (Abb.1) Man läßt das Kalorimeter abkühlen bis zur Temperaturdifferenz $(T_k - T_o)_1$ im Zeitpunkt t_1 . In diesem Augenblick wird die Reaktion in Gang gebracht. Sie ergibt ein Anwachsen der Funktion $(T_k - T_o) = f(t)$. Die Reaktion klingt ab bis zum Zeitpunkt t_2 , in dem

$$(T_k - T_o)_1 = (T_k - T_o)_2 .$$

Es besteht wieder der gleiche Temperaturzustand wie zu Beginn des Versuches. Die Reaktionswärme wird dargestellt durch die Temperatur-Zeitkurve von t_1 bis t_2 , die Ordinaten in t_1 und t_2 und die Nulllinie. Die im Punkt t_2 beginnende Eichmessung wird ebenso registriert. Zur Zeit t_3 ist sie beendet. Durch die jeweilige Eichmessung entfallen Fehler durch Wärmeableitung der Kalorimeterfüße und Zuleitungsdrähte des Thermoelementes, durch nichtlineare Anzeige der Thermoelemente und durch Fehlanzeige des Schreibers. Außerdem wird die Bestimmung der Wärmeflußzahl k überflüssig.

ABB. I

Temperaturdifferenz

$(T_K - T_0)$

$$(T_K - T_0) = f(t)$$

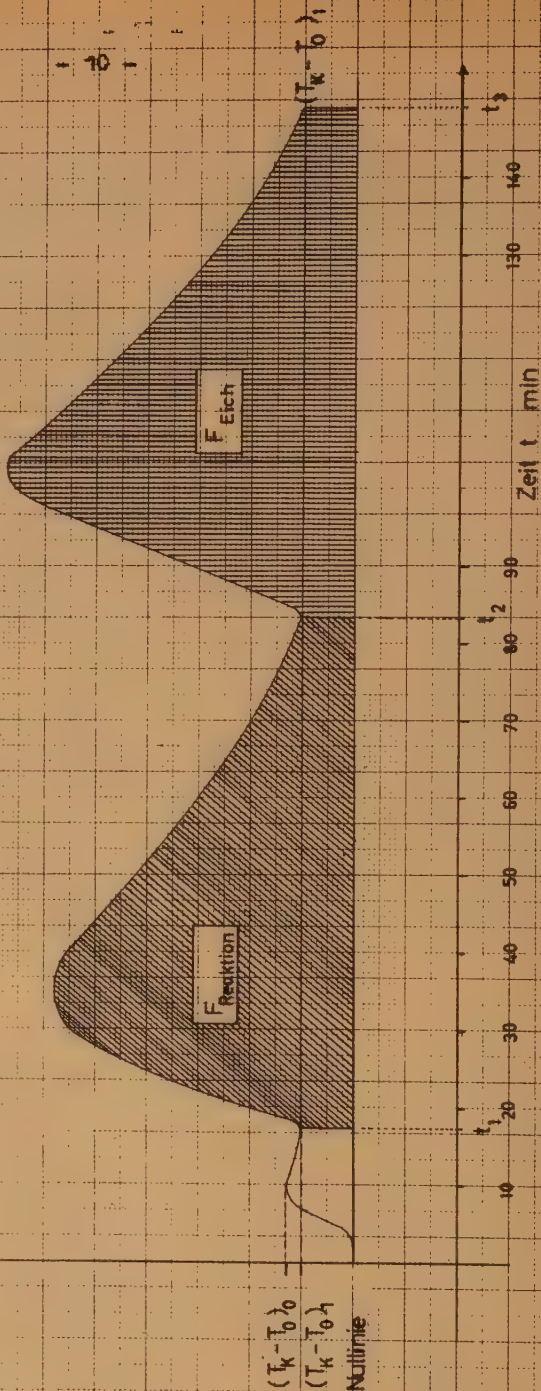
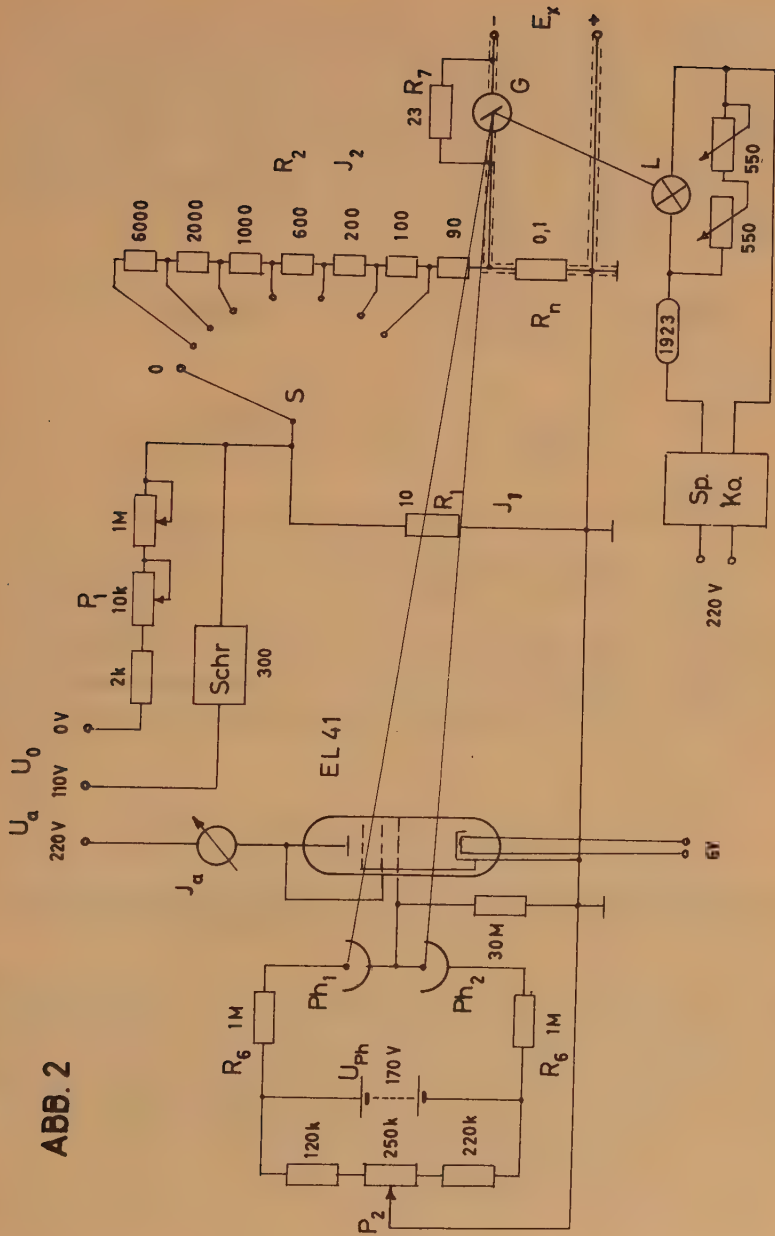


ABB. 2



Die Eichenergie läßt sich durch Messung der angelegten Spannung und des Stromes genau festhalten. Die der Eichenergie entsprechende Fläche F_{Eich} erhält man ebenfalls durch graphische Integration. Bezeichnet man das Integral über die Temperaturdifferenz $(T_k - T_o)$ von t_1 bis t_2 mit F_{Reaktion} , das Integral über die Temperaturdifferenz $(T_k - T_o)$ von t_2 bis t_3 mit F_{Eich} , so folgt aus den Gleichungen

$$Q_{\text{Reaktion}} = k \int_{\text{Reaktion}} (T_k - T_o) dt = k F_{\text{Reaktion}} \quad (3)$$

und

$$Q_{\text{Eich}} = k \int_{\text{Eich}} (T_k - T_o) dt = k F_{\text{Eich}} \quad (3')$$

die Beziehung:

$$Q_{\text{Reaktion}}/Q_{\text{Eich}} = F_{\text{Reaktion}}/F_{\text{Eich}}, \quad (4)$$

die Reaktionswärme verhält sich zu der während der Eichung freiwerdenden Wärmemenge wie die bei der Reaktion aufgenommenen zu der bei der Eichung aufgezeichneten Temperatur-Zeitkurve.

D) Die Meßergebnisse und deren Diskussion.

1. Die Adsorptionsenthalpie als Funktion der Vernetzung für Methylalkohol und seine n-Homologen als Parameter.

Mißt man die differentielle Enthalpie und trägt die gewonnene Energie pro aufgenommenes Mol Alkohol auf, so erhält man eine Kurve, die mit zunehmender Molzahl in eine Parallele zur x-Achse einmündet [6,9]. Das bedeutet, daß bei Anlagerung der ersten Moleküle pro aktive Gruppe eine größere Enthalpie frei wird als bei den später aufgenommenen Molekülen.



Abb.3a Enthalpie $H = f(\text{aufgenommene Moleküle})$.

Bei den vorliegenden Messungen wurde die integrale Enthalpie verschiedener Alkohole am S 100 bestimmt, also die bei der Aufnahme aller möglichen Alkoholdipole freiwerdende Enthalpie. Unabhängig von der Molekülgröße des Alkohols werden etwa zwei Moleküle pro Sulfonsäuregruppe gebunden, wie aus späteren DK-Messungen hervorgeht. Es wird angenommen und durch frühere Versuche von Haas [6] nahegelegt, daß die Kurve wie in Abb.3a verläuft, also bis $n = 2$ Mol Alk./Val Aust. ansteigend und sich dann asymptotisch der x-Achse nähernd. Die oberhalb $n = 2$ Mol Alk./Val Aust. freiwerdende Wärmetönung besteht nur noch aus Quellungswärme und zu vernachlässigender Anlagerungsenthalpie. Aus den Messungen ist also die integrale Wärmetönung für die Anlagerung zweier Alkoholmoleküle zu entnehmen.

Anstelle einer tabellarischen Übersicht der Ergebnisse sind in den Abbildungen 3 und 6 die Enthalpiewerte der Alkohole am Austausch in Form von Kurven dargestellt. Es handelt sich hierbei um relativ langwierige Messungen, die mit einem Fehler von $\sim 5\%$ behaftet sind [9].

In Abb.3 ist auf der Ordinate die Gesamtenthalpie der Alkoholadsorption in kcal/Val Ion aufgetragen. Die Abszisse zeigt

$\frac{\text{kcal}}{\text{Val Jon}}$

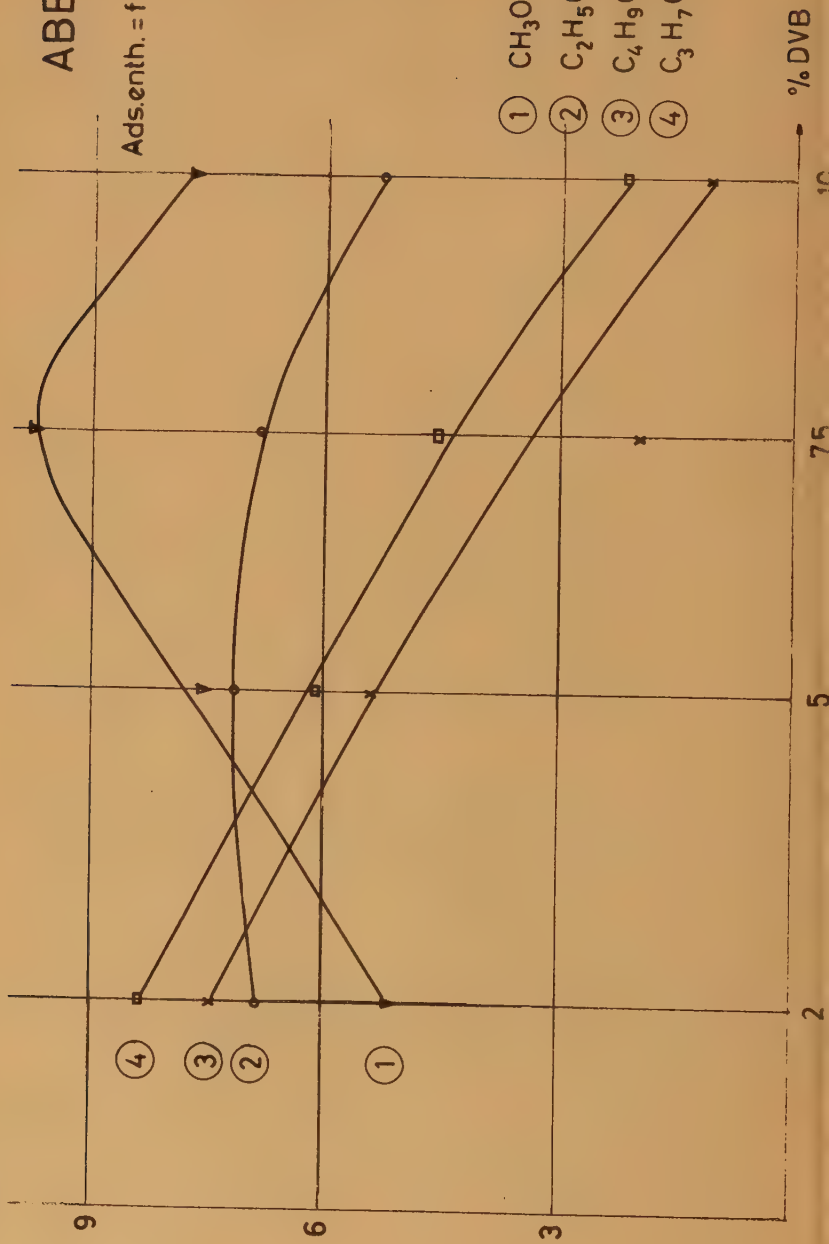


ABB. 3

die Vernetzung des Austauschers in Prozenten Divinylbenzol (% DVB). Je größer der Prozentsatz des dem Austauscher zugesetzten Divinylbenzols ist, desto härter wird die Matrix des Austauschers, desto weniger dehnbar bzw. quellfähig wird er. Als Parameter dienen^t Methanol, Äthanol, n-Propanol und n-Butanol, die sich durch jeweils eine zusätzliche Methylengruppe unterscheiden. Eine Abhängigkeit der Enthalpie von der Vernetzung wurde von DICKEL und Mitarbeitern [1] gezeigt.

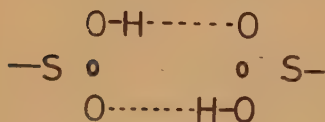
Die Enthalpiekurve für Methanol steigt von 5 kcal bei zwei-prozentiger Vernetzung über 7,5 kcal bei 5 % DVB bis zu 9,5 kcal bei 7,5 % DVB, um dann auf einen Wert von 7,6 kcal bei 10 prozentiger Vernetzung abzusinken. Fast konstant bleibt die Adsorptionseenthalpie des Äthanol zwischen 2 und 7,5 % DVB, um erst bei 10 prozentig vernetztem Austauscher von etwa 7 kcal auf 5 kcal zu fallen.

Bei n-Propanol fällt der Enthalpiewert von 8,3 kcal bei 2 % DVB zu 2 kcal bei 10 % DVB. Einen ähnlichen Abfall zeigt n-Butanol, dessen Enthalpiewerte bei allen Vernetzungen unterhalb der Propanolwerte liegen.



Abb.4 Modellmäßige Darstellung der Alkoholmoleküle mit Kalotten nach Stewart. Oben Äthanol und Methanol, darunter n-Butanol und n-Propanol.

Betrachtet man zuerst die Propanol- und Butanolkurven, so kann man annehmen, daß die Differenz im Enthalpiewert bei gleicher Vernetzung auf die Größe des Alkoholmoleküls zurückzuführen ist. Die zusätzliche CH_2 -Gruppe (s. Abb. 4) sorgt für eine größere Sperrigkeit des Moleküls beim Eindringen in die Austauschermatrix. Da nach späteren Messungen pro Sulfonsäuregruppe zwei Alkoholmoleküle unabhängig von ihrer Größe aufgenommen werden, ist anzunehmen, daß mit wachsender Molekülgröße ein größerer Betrag an freier Arbeit zur Dehnung der Matrix aufgebracht werden muß, der natürlich von der Adsorptionsenthalpie abzuziehen ist.



Nach [3] (s. S. 2) sind die Sulfonsäuregruppen des Austauschers nach scharfer Trocknung über Wasserstoffbrückenbindungen untereinander verknüpft. Bei geringer DVB-Vernetzung ist diese Verknüpfung am stärksten. Bei zunehmendem DVB-Gehalt zwischen 1 und 10 %

fällt sie stark ab [11]. Bei den vorliegenden Messungen wirkte sie sich bei 2 und 5 % DVB aus: der Verlauf der Enthalpiekurve für Methanol und Äthanol führt nämlich zu der Annahme, daß diese beiden Alkohole die Sulfonsäuregruppen-Verknüpfung aufbrechen, und zwar in stärkerem Maße bei Methanol als bei Äthanol, wobei, wie erwähnt, die zum Aufbruch notwendige Energie von der Adsorptionsenthalpie abzuziehen ist. Bei 2 und 5 % DVB geben die Meßwerte also nicht den wahren Betrag der Enthalpie wieder, sondern den nach Abzug der Aufbruchenergie noch übrig bleibenden Betrag der Adsorptionsenthalpie.

Die Frage, warum gerade Methanol und in geringerem Maße auch Äthanol fähig sein sollen, die W.Br.Bi. aufzubrechen, läßt sich durch zwei Deutungen beantworten. Einmal spielt die Molekülgröße eine entscheidende Rolle. Der CH_3 -Schwanz des Propanol-

und des Butanolmoleküls verhindert das Vordringen des Moleküls bzw. des negativen OH-Kopfes bis zu jeder Sulfonsäuregruppe des Austauschers. Der Methanolkopf dringt viel weiter zu den W.Br.Bi. der SO_3H -Gruppen vor und kann sie deshalb stärker beeinflussen.

Zum anderen ist die Basizität des Wassers stärker als die des Methanols [12], analog die des Methanols größer als die des Äthanol. Methanol zieht also das Proton der SO_3H -Gruppen Vernetzung stärker an als Äthanol. Der OH-Kopf des Äthanol wiederum ist negativer als der des Propanols; das Äthanol nimmt eine Mittelstellung ein.

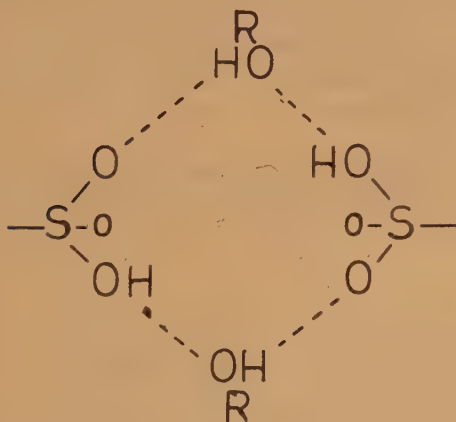


Abb.5 Anlagerungsschema des Alkohols an der Sulfonsäure.

Dieser negative Kopf nun zieht das Proton der W.Br.Bi. zwischen den Sulfonsäuregruppen an und zerstört deren Verknüpfung. Über das Proton kommt eine Wasserstoffbrücke zum Alkohol zustande, während das Proton der Hydroxylgruppe des Alkohols eine W.Br.Bi. zu einer weiteren SO_3 -Gruppe bildet (Abb.5). Dieser Effekt

bewirkt eine Verringerung der (meßbaren) Enthalpie bei Methanol gegenüber Äthanol und n-Propanol. Bei 2 % DVB zeigt Methanol eine geringere Adsorptionsenthalpie als Äthanol, und dieses wieder eine geringere Adsorptionswärme als Propanol. Bei 2 % DVB ist der Aufbruchseffekt überwiegend, entsprechend der größeren Anzahl von W.Br.Bi. innerhalb der Sulfonsäuregruppen. Bei 5 % DVB wird bei Anlagerung der Alkoholmoleküle an die Sulfonsäuregruppen ein Enthalpiebetrag frei, der in Reihenfolge der Molekülgröße abgestuft ist. Trotzdem ist auch hier noch der Einfluß der SO_3H -Gruppen Verknüpfung bemerkbar, da die Methanolkurve noch weiter bis zu 7,5 % DVB-Gehalt steigt und die Äthanolkurve bis zu dieser DVB-Vernetzung konstant bleibt. Bei 10 % DVB besteht der Meßwert fast nur aus der Energie, die frei wird, wenn die Alkoholmoleküle an die Sulfonsäuregruppen angelagert werden. Die Verknüpfung der SO_3H -Gruppen ist auf einen geringen Wert abgesunken, und daher ist eine Aufbruchenergie nicht mehr abzuziehen.

Die Adsorptionsenthalpiekurve als Funktion der DVB-Vernetzung ist demnach bei Methanol und Äthanol als Überlagerung zweier Vorgänge zu verstehen.

2. Ein Vergleich mit hochporösem Austauscher.

Wird dem Austauscher vor der Polymerisation Heptan zugesetzt (s.S.3), so ergibt sich eine poröse Matrix. Der Heptanzusatz wirkt porenbildend, außerdem sind weniger SO_3H -Gruppen durch W.Br.Bi. untereinander verknüpft.

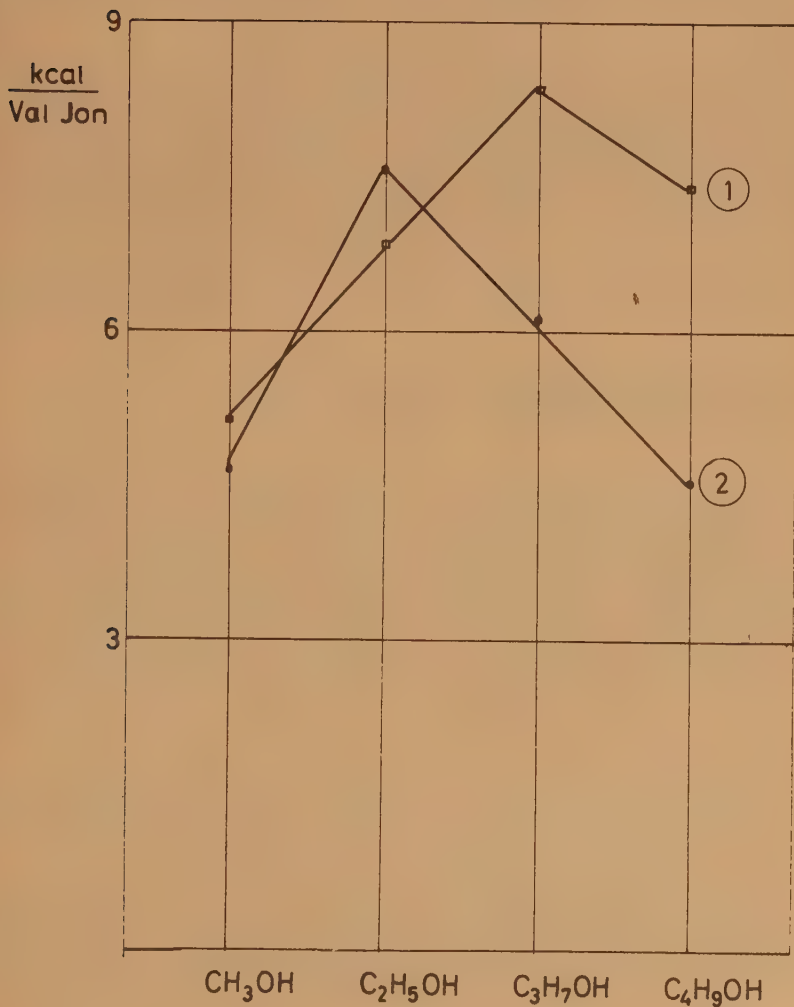
In Abb.6 sind die Enthalpien obiger vier Alkohole an der H-Form des zweiprozentig vernetzten Lewatit S 100 in Abhängigkeit von der Zunahme an CH_2 -Gruppen im Alkohol aufgetragen. Dabei war ein Austauscher porös (2/50/H), der andere hatte keinen Heptanzusatz (2/00/H). Bei Betrachtung der Kurven ergibt sich eine Bestätigung obiger Annahme des Aufbruchs der W.Br.Bi.. Der

ABB. 6

Adsorptionsenthalpie = f(CH₂-Gruppe)

① 2/00/H

② 2/50/H



hochporöse Austauscher, dessen Heptanzusatz die Zahl der Wasserstoffbrücken zwischen den Sulfonsäuregruppen herabsetzt, zeigt ein Maximum der Anlagerungsenthalpie bei Äthanol. Das bedeutet, daß beim 2/50/H zwar vom Enthalpiewert des Methanols noch der zum Aufbruch der W.Br.Bi. nötige Energiebetrag abgezogen werden muß, aber beim Äthanol wegen der geringeren Anzahl von SO_3H -Gruppenverknüpfungen diese Energie nicht mehr verbraucht wird.

Beim 2/00/H liegt das Maximum der Enthalpiekurve erst bei n-Propanol. Infolge der stärkeren Sulfonsäuregruppenverknüpfung muß hier von der Anlagerungsenthalpie des Methanols und des Äthanols die zum Aufbruch der zwischen den Sulfonsäuregruppen bestehenden W.Br.Bi. nötige Energie abgezogen werden.

Bei 7,5 % DVB und 10 % DVB liegen die Enthalpiewerte des porösen Austauschers unterhalb der Werte für den normalen Austauscher.

3. Abschätzung der mittleren Verweilzeit.

Die gemessenen AdsorptionSENTHALPIEN können nach FRENKEL [13] zur Berechnung der Verweilzeit eines Moleküls an der Oberfläche eines Festkörpers dienen. D.h., die mittlere Verweilzeit der Alkoholmoleküle am Austauscher kann errechnet werden. Der flüssige Alkohol kann als Spezialfall eines Dampfes sehr hoher Dichte betrachtet werden. Die Verweilzeit ist definiert als

$$\tau = \tau_0 e^{Q/RT} \quad (5)$$

τ_0 = Schwingungszeit eines Moleküls senkrecht zur Oberfläche liegt in der Größenordnung von 10^{-13} s, Q = AdsorptionSENTHALPIE, R = allgemeine Gaskonstante, T = absolute Temperatur.

Die Austauscher mit niederem DVB-Gehalt geben wegen der W.Br.Bi. zwischen den Sulfonsäuregruppen nicht die wahren Enthalpiewerte wieder; beim 10/00/H ist die Verknüpfung auf den geringsten Wert

abgesunken. Beim 10/00/H lassen sich aus den vorgenommenen Enthalpiemessungen folgende mittlere Verweilzeiten der Alkoholmoleküle am Austauscher berechnen:

Methanol	5	10^{-7}	s
Äthanol	7,9	10^{-10}	s
n-Propanol	3,6	10^{-12}	s
n-Butanol	6	10^{-13}	s

Die Verweilzeit wird mit größerem Alkoholrest kürzer. Stellt man sich ein Alkoholmolekül an der Oberfläche des Austauschers vor, so geht aus dem Gang der Verweilzeiten (wie aus dem Gang der Adsorptionseenthalpien) hervor, daß es einer größeren Zeit (Energie) bedarf, ein Methanolmolekül zu aktivieren als ein n-Butanolmolekül.

E) Aus der Theorie der Dielektrizitätskonstanten (DK).

1. Grundbegriffe.

In einem idealen Kondensator ist der Strom um $\pi/2$ gegen die Spannung verschoben. In einem realen Kondensator hat das Dielektrikum eine bestimmte, wenn auch sehr geringe Leitfähigkeit. Der Strom besitzt eine Blindkomponente, den kapazitiven Blindstrom. Dieser ist ein Maß für die Absorption. Ein Teil der Feldenergie wird in Wärme umgesetzt. Das Ersatzschaltbild eines realen Kondensators zeichnet man so, daß parallel zum

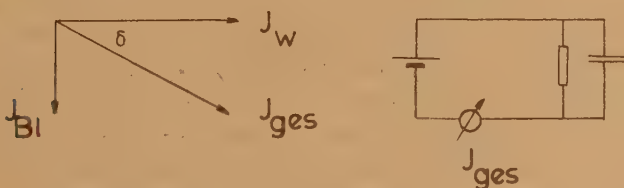


Abb.7 Der Wechselstrom im Kondensator.

Kondensator ein Widerstand liegt. Wegen des Blindstromes ist der Gesamtstrom um den Winkel δ gegen den Wirkstrom verschoben. Der Winkel zwischen Gesamtstrom und Wirkstrom ist definiert als

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (6)$$

Damit ergibt sich eine komplexe DK:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (7)$$

DEBYE [10] hat als erster eine Beziehung zwischen der Molekularpolarisation P , der DK ε , dem Dipolmoment μ und der Relaxationszeit τ angegeben:

$$\frac{\varepsilon^* - 1}{\varepsilon^* + 2} = \frac{4\pi N_L}{3} \left(\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \frac{1}{1 + i\omega\tau} \right) \quad (8)$$

N_L = Loschmidtsche Zahl, M = Molekulargewicht, ρ = Dichte, k = Boltzmannkonstante, α = Polarisierbarkeit.

Die Molekularpolarisation P besteht aus drei Anteilen:

- a) Die Verschiebungspolarisation ist auf die Deformation der Elektronenhüllen der Moleküle zurückzuführen. Im elektrischen Feld wird die Elektronenhülle gegen den Kern verschoben, daher auch Elektronenpolarisation.
- b) Die Atompolarisation ist ein Teil der Verschiebungspolarisation; ganze Atome oder Gruppen von Atomen können ihre Lage im Molekül gegeneinander verschieben. Dieser Beitrag ist jedoch oft vernachlässigbar.
- c) Die Orientierungspolarisation bildet einen wesentlich größeren Anteil der Molekularpolarisation. Die permanenten Dipole der Substanz suchen sich in Richtung des angelegten Feldes einzustellen. Bei den hier vorliegenden Versuchen ist dieser Beitrag deutlich erkennbar. Werden die Alkohalmoleküle an den Sulfonsäuregruppen nicht gebunden, so richten sich die Alkoholdipole im

Wechselfeld aus, und die DK steigt steil an. Darauf beruht die Aussage, daß pro Sulfonsäuregruppe zwei Alkoholmoleküle aufgenommen werden. Die Orientierungspolarisation ist stark temperaturabhängig.

2. Gleichungen zwischen dem Dipolmoment und der Dielektrizitätskonstanten.

Eine klassische Behandlung nichtpolarer Gase und Flüssigkeiten wird durch die Clausius-Mossottische Gleichung (9) gegeben:

$$\alpha = \frac{3M}{4\pi N_L \epsilon} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \right) \quad (9)$$

Die Debyesche Formel (10) gilt vor allem für polare Materialien, sie nimmt Rücksicht auf die Polarität der Moleküle. Sie gilt für polare Gase und polare Gase in nichtpolaren Lösungen:

$$\mu = \frac{9kTM}{4\pi N_L \epsilon} \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right) \quad (10)$$

ϵ_∞ ist die DK bei sehr hoher Frequenz.

Die Onsagersche Gleichung (11) berücksichtigt die Wirkung des Dipols auf seine Umgebung, sie gilt für polare Flüssigkeiten:

$$\mu = \frac{9kTM}{4\pi N_L \epsilon} \left(\frac{2\epsilon + \epsilon_\infty}{3\epsilon(\epsilon_\infty + 2)} \right) \left(\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right) \quad (11)$$

Kirkwood hat die Ausrichtung benachbarter Moleküle im elektrischen Feld in genauerer Weise behandelt (12). Er erhielt für das Dipolmoment polarer Flüssigkeiten:

$$g\mu = \frac{9kTM}{4\pi N_L \epsilon} \frac{3(2\epsilon + \epsilon_\infty)}{(\epsilon_\infty + 2)(2\epsilon + 1)} \left[\frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{2\epsilon} - \frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} \right] \quad (12)$$

Dabei ist g eine Konstante, welche die behinderte Rotation benachbarter Moleküle berücksichtigt. g ist abhängig von der verwendeten Substanz, der Temperatur und der Konzentration.

Die Gleichungen von Clausius-Mossotti (9) und von Debye (10) werden wegen der Beschränkung auf nichtpolare Flüssigkeiten wenig für W.Br.Bi.Systeme verwendet [14]. Die Kirkwoodsche Darstellung (12) ist ungünstig, da g eine empirische Konstante darstellt. Am meisten wird für W.Br.Bi.Systeme die Onsagersche Gleichung (11) verwendet.

3. Die Relaxationszeit.

Bleibt die Reaktion des Systems hinter der erzeugenden Kraft zurück, so treten Dispersionerscheinungen im Dielektrikum auf. Die auftretende Verzögerung besagt, daß eine endliche Zeit vergeht, bis sich ein Gleichgewicht einstellt. Diese endliche Zeit ist die Relaxationszeit τ . Sie ist der exponentielle Abfall der Polarisation in einem Dielektrikum, wenn das äußere Feld abgeschaltet wird. Die Relaxationszeit wird auch definiert als die Zeit, nach der die Polarisation auf $1/e$ ihres Anfangswertes abgesunken ist. Nach DEBYE [10] gilt

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \epsilon = \epsilon_0 \text{ für } \omega \rightarrow 0 \quad (13)$$

und

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_{\infty})\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \epsilon = \epsilon_{\infty} \text{ für } \omega \rightarrow \infty \quad (14)$$

also

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau} \quad (7')$$

Trägt man $\omega\tau / 1 + (\omega\tau)^2$ und $1 / 1 + (\omega\tau)^2$ als Funktion der Frequenz auf, so ergibt sich das in Abb.8 abgebildete Verhalten.

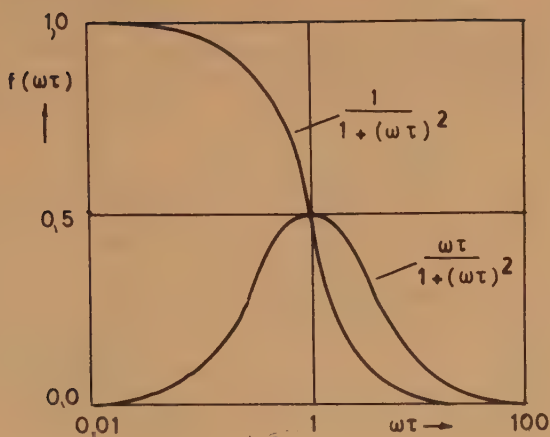


Abb.8 Die Funktionen $1 / 1 + (\omega\tau)^2$ und $\omega\tau / 1 + (\omega\tau)^2$.

Um ε' zu erhalten, muß $1 / 1 + (\omega\tau)^2$ mit $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ multipliziert und zu ε_∞ addiert werden. ε'' ergibt sich nach Multiplikation der Funktion $\omega\tau / 1 + (\omega\tau)^2$ mit $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$.

Die komplexe Größe ε^* kann durch das Argand- oder Cole-Cole-Diagramm dargestellt werden (Abb.9).

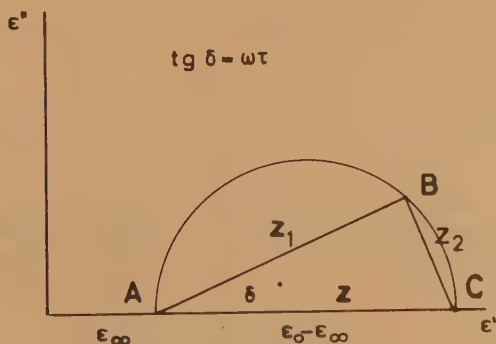


Abb.9 Cole-Cole-Diagramm für komplexe DK.

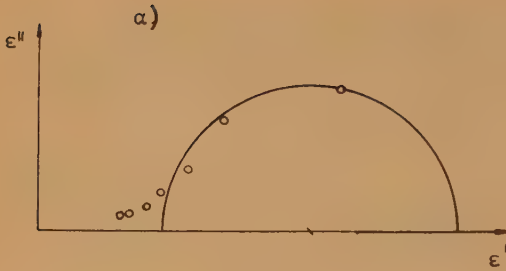
ABB. 10

s.S. 52

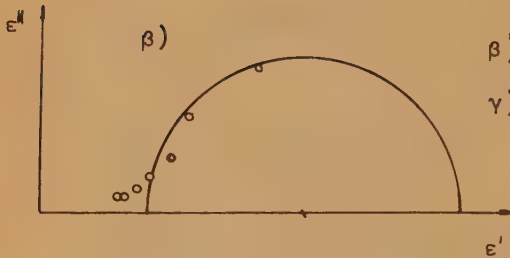
Cole-Cole-Diagramm

$$\operatorname{tg} \delta = \omega \tau$$

5/00/H Propanol

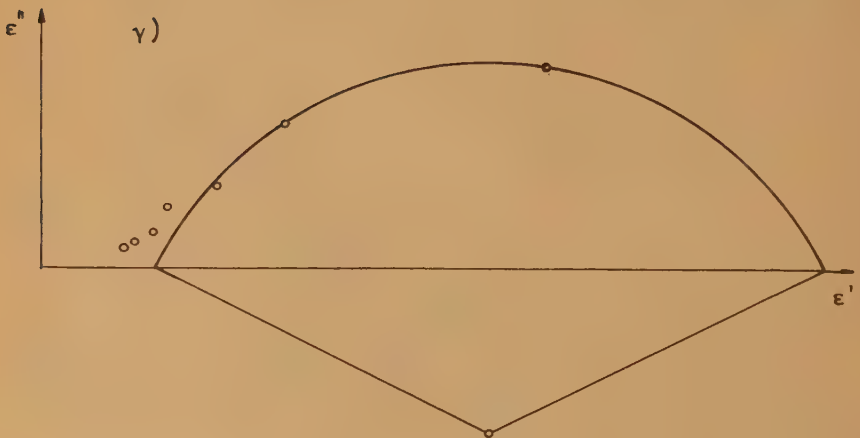


$\alpha)$ $n = 2,24$ Mol Propanol
Val Austausch



$\beta)$ $n = 2,35$ "

$\gamma)$ $n = 2,53$ "



$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \omega \tilde{\tau}$, $\varepsilon' = \operatorname{Re} \varepsilon$, $\varepsilon'' = \operatorname{Im} \varepsilon$. Ferner sei $OA = \varepsilon_0$ und $AC = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$. Es gelte $z = AC$, $z_1 = AB$ und $z_2 = BC$. mit $z = z_1 + z_2 = z_1 (1 + i\omega \tilde{\tau})$ gilt

$$z_1 = \frac{z}{1 + i\omega \tilde{\tau}} = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega \tilde{\tau}}$$

OB stellt die komplexe Größe ε dar.

Befindet sich der Mittelpunkt des Halbkreises auf der Abszisse, so hat man es mit einer einheitlichen Relaxationszeit zu tun. Liegt er aber unterhalb der Abszisse, dann handelt es sich um eine Verschmierung der Relaxationszeiten bzw. um mehrere Relaxationszeiten, und damit um verschiedene Anlagerungszustände [16].

4. Debyesche Verluste.

Wegen der endlichen Einstellzeit polarer Moleküle im Wechsel-feld treten Debyesche oder Dipolverluste auf. Die permanenten Dipole können dem elektrischen Feld nicht mehr trägeheitslos folgen. Die auftretenden Verluste werden durch die Relaxationszeit $\tilde{\tau}$ gekennzeichnet. Sie ergibt sich aus der Frequenz $\omega_{\max}$, bei der ε'' sein Maximum hat, nach DEBYE [10] zu

$$\tilde{\tau} = \frac{1}{\omega_m} \frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_0 + 2} \quad (15)$$

Die Relaxationszeit der Dipolorientierung läßt sich also durch Messung der Frequenzabhängigkeit von ε'' (GL.14) bestimmen.

Falls nur die Frequenz ω_m bekannt ist, bei der $\operatorname{tg} \delta$ sein Maximum erreicht, erhält man $\tilde{\tau}$ durch Berechnung des Extremwertes der Funktion $\operatorname{tg} \delta = \varepsilon''/\varepsilon'$:

$$\tilde{\tau} = \frac{1}{\omega_m} \frac{\varepsilon_0 + 2}{\varepsilon_0 + 2} \sqrt{\frac{\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty}} \quad (16)$$

Die Relaxationszeiten der einzelnen vorher angegebenen Gleichungen (9) bis (11) für das Dipolmoment sind mit diesem folgendermaßen verknüpft:

$$\begin{aligned}\tilde{\tau} &= R' \times \tau_{\text{Debye}} \\ \tau &= R' \times \tau_{\text{Onsager}} \\ \tau &= R' \times \tau_{\text{Kirkwood}}\end{aligned}$$

Dabei ist R' ein der jeweiligen Theorie entsprechender Reduktionsfaktor.

Nach FRÖHLICH [15] gilt für die spätere Berechnung der freien Aktivierungsenergie der Dipolorientierung

$$\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{1}{\omega_{in}} = \frac{1}{\omega_{in}} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}} \quad (16')$$

Fröhlich hat für die Frequenzabhängigkeit von ϵ' und ϵ'' etwas einfachere Formeln angegeben, die sich von den Debyeschen Formeln (15) durch Fehlen des Faktors $(\epsilon_0 + 2)/(\epsilon_\infty + 2)$ unterscheiden. Fröhlich legt seinen Berechnungen einen makroskopischen Vorgang zugrunde, während die Debyesche Relaxationszeit die eines molekularen Vorganges ist und mit dem inneren Feld zusammenhängt.

Manchmal tritt kein scharf ausgeprägtes Maximum des Verlustwinkels auf, sondern die $\text{tg } \delta$ -Kurve zeigt eine Verbreiterung und Verflachung. Es liegt dann eine Verschmierung der Dispersion vor, und die Relaxationszeiten streuen um einen Mittelwert. Wie erwähnt, handelt es sich um verschiedene Anlagerungszustände.

5. Maxwell-Wagner (MW) Verluste.

Der mit Alkohol vermischte Austauschere stellt kein homogenes System dar. Man hat vielmehr zwei Komponenten. Einmal das

Harzskelett mit sehr geringer spezifischer Leitfähigkeit $\chi = 10^{-12} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und einer DK = 2, zum anderen die Coionen, an die sich die Alkoholdipole anlagern. Ihre DK beträgt ein Vielfaches obigen Wertes, s.Tab.1 [17].

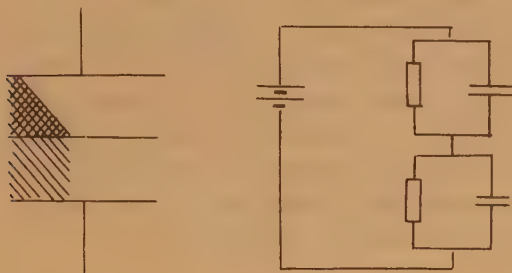


Abb.11 Zweischichtenkondensator und sein Ersatzschaltbild.

Tab.1	DK des Methanols und seiner n-Homologen bis C ₄ :	Methanol	31,2
		Äthanol	25,8
		n-Propanol	22,2
		n-Butanol	19,2

Die Coionen an der Oberfläche des Harzes können bei gleicher relativer Feuchte mehr Moleküle anlagern als Coionen im Innern des Austauschers. Diese können die Alkoholdipole nur unter gleichzeitiger Vergrößerung des Vernetzungsdruckes anlagern. Es gibt vom Netzwerk und Alkoholemolekülgröße abhängige unterschiedliche Zustände mit verschiedenem ϵ und χ im Dielektrikum. Das Maximum des $\text{tg } \delta$ kann sich deshalb entweder stark verbreitern, oder entsprechend den ϵ/χ Verhältnissen der verschiedenen Zustände in mehrere Maxima aufspalten.

Die von Maxwell berechnete Theorie eines Zweischichtenkondensators (s. Abb. 11) wurde von WAGNER [18] weiterentwickelt. Danach bleiben die bei einem Zweischichtendielektrikum auftretenden Erscheinungen erhalten, wenn die Substanzen nicht geschichtet, sondern dispergiert vorliegen. Wegen des unterschiedlichen Verhältnisses DK/Leitfähigkeit, ε_1/χ_1 und ε_2/χ_2 , sind die Ströme in den beiden Schichten ungleich. Auf den Trennschichten treten Ladungen auf. Dies bewirkt eine Erhöhung der Kapazität. Bei einer angelegten Spannung können sich diese Ladungen erst nach einer bestimmten Zeit kompensieren. Es treten auch bei niedrigen Frequenzen dielektrische Verluste auf. ε^+ sei die gemessene scheinbare DK des Zweischichtenkondensators, dann gilt nach WAGNER [18] :

$$\varepsilon^+ = \varepsilon \left(1 + \frac{K}{1 + (\omega T)^2} \right) \quad (17)$$

Dabei ist ε die für sehr hohe Frequenzen gemessene DK. Sie ergibt sich aus den Komponenten zu:

$$\varepsilon = \frac{\varepsilon_1 \varepsilon_2}{\varepsilon_1 + \varepsilon_2} \quad (17')$$

Die sogenannte Nachwirkungskonstante K berechnet sich zu

$$K = \frac{(\varepsilon_1 \chi_2 + \varepsilon_2 \chi_1)^2}{\varepsilon_1 \varepsilon_2 (\chi_1 + \chi_2)^2} \quad (18)$$

Für die Frequenzabhängigkeit des $\operatorname{tg} \delta$ gilt nach [18] :

$$\operatorname{tg} \delta = K \frac{\omega T}{1 + K + \omega T^2} \quad (19)$$

mit der Zeitkonstanten T (Faktor vom Maßsystem abhängig):

$$T = \frac{\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{\rho (\chi_1 + \chi_2)} \quad (20)$$

$\operatorname{tg} \delta$ erreicht sein Maximum bei der Frequenz

$$\omega = \frac{\sqrt{1+K}}{T} \quad (21)$$

Bei einer Verunreinigung (ϵ_1, χ_1) , die im Mengenverhältnis $p \ll 1$ in der anderen Substanz (ϵ_0, χ_0) dispers verteilt ist, gelten folgende Formeln:

ϵ für hohe Frequenz:

$$\epsilon = \epsilon_0 \left(1 - 3p \frac{\epsilon_0 - \epsilon_1}{2\epsilon_0 + \epsilon_1} \right) \quad \text{und} \quad (22)$$

$$T = \frac{2\epsilon_0 + \epsilon_1}{\chi_0 + \chi_1} \quad (20')$$

$$K = \frac{9p(\chi_0\epsilon_1 - \chi_1\epsilon_0)^2}{\epsilon_0(2\epsilon_0 + \epsilon_1)(\chi_0 + \chi_1)^2} \quad (23)$$

Ändert man die Form der zweiten Schicht, hält jedoch ihre Masse konstant und dispergiert sie in der ersten Schicht in Form von Kugeln, Ellipsoiden, Zylindern oder Fäden (Abb.12) so, daß die Kräfte zwischen den Teilchen vernachlässigt werden

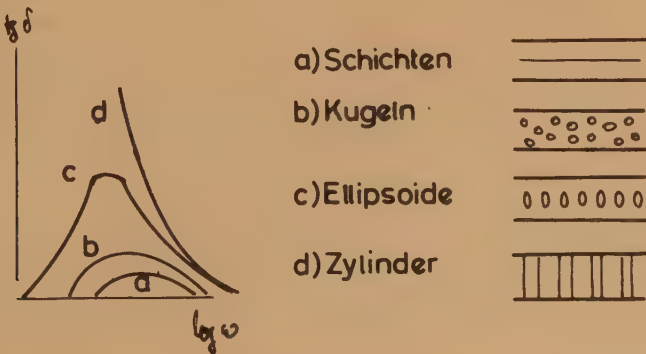


Abb.12 Abhängigkeit des dielektrischen Verlustes von der Form des zweiten Mediums.

können, so erhält man nach SILLARS [20] von der Form des Mediums abhängige $\text{tg } \delta$ -Maxima. Die Verzerrung des Feldes ist dann abhängig von der Form und von der Orientierung des Teilchens zum angelegten Feld.

Die Teilchengröße wirkt sich nicht auf die Berechnungen des $\text{tg } \delta$ aus, sondern nur das Volumenverhältnis der beiden Substanzen. Wird die Konzentration der zweiten Substanz in der ersten Substanz vergrößert, so überlappen sich die gestörten Felder um jedes Teilchen und beeinflussen sich gegenseitig. Oft wird eine logarithmische Mischregel von LICHTENECKER [21] zur Bestimmung der DK ϵ aus den Komponenten ϵ_1 und ϵ_2 und den Volumenverhältnissen θ_1 und θ_2 verwendet:

$$\log \epsilon = \theta_1 \log \epsilon_1 + \theta_2 \log \epsilon_2 \quad (24)$$

Diese Regel wurde von Büchner [22] bestätigt.

F) Die Zelle zur Messung der Dielektrizitätskonstanten und des dielektrischen Verlustes (DV).

Es handelt sich hier um die DK und den DV eines Alkohol-Austauschergemisches. Am günstigsten ist die direkte Messung in einem Plattenkondensator. Das Dielektrikum besteht dabei aus einem Gemisch von Austauscher, Luft und Alkohol. Man erhält daher nur die scheinbare DK ϵ_s' und den scheinbaren DV bzw. $\text{tg } \delta_s'$. Der absolute Wert von DK und DV interessiert nicht so sehr wie der Verlauf der Kurven, die Änderung mit zunehmendem Alkoholprozentsatz. Aussagen über den Adsorptionsmechanismus des Alkohols am Austauscher erhält man aber gerade aus diesen Änderungen. Diese sind vom Prozentsatz der in der Zelle befindlichen Luft unabhängig.

Die Messungen erfolgten mit einem Plattenkondensator. Eine Zelle von 2 cm Durchmesser, mit der einen Kondensatorplatte als Boden, war in einem Plexiglasfuß untergebracht. Dieser Fuß war durch einen Deckel mittels Bajonettverschluß luftdicht verschließbar. Im Deckel war die obere Kondensatorplatte in senkrechter Richtung beweglich gelagert. In der Trockenkammer, Luftfeuchte 0 %, wurde die Zelle gefüllt, zur Bestimmung des Alkoholgehaltes gewogen und im Fuß verschlossen.

Im freien Raum wurde auf den Deckel eine Aluminiumglocke aufgesetzt. In dieser befindet sich ein von einer Spiralfeder umwundener Stempel. Dieser Stempel rastet zentral in die obere Kondensatorplatte ein. Mit dem Stempel ist die obere Kondensatorplatte drehbar. Die Spiralfeder wird durch das Aufsetzen der Glocke zusammengepreßt und drückt die obere Kondensatorplatte auf den Austauscher. Dreht man den Stempel mehrfach, so wird in der Zelle eine von Federkonstante und Austauschermaterial abhängige Packungsdichte erzielt. Die Packungsdichte läßt sich durch Verwendung verschieden starker Federn verändern, damit verschieben sich auch die ε_s^I Werte etwas. Die charakteristischen Anstiegspunkte treten jedoch unabhängig von der Packungsdichte immer an denselben Stellen auf. Wie erwähnt, lassen sich Aussagen über den Adsorptionsmechanismus vor allem aus den Änderungen der DK und des DV machen, und nicht so sehr aus den Absolutmessungen.

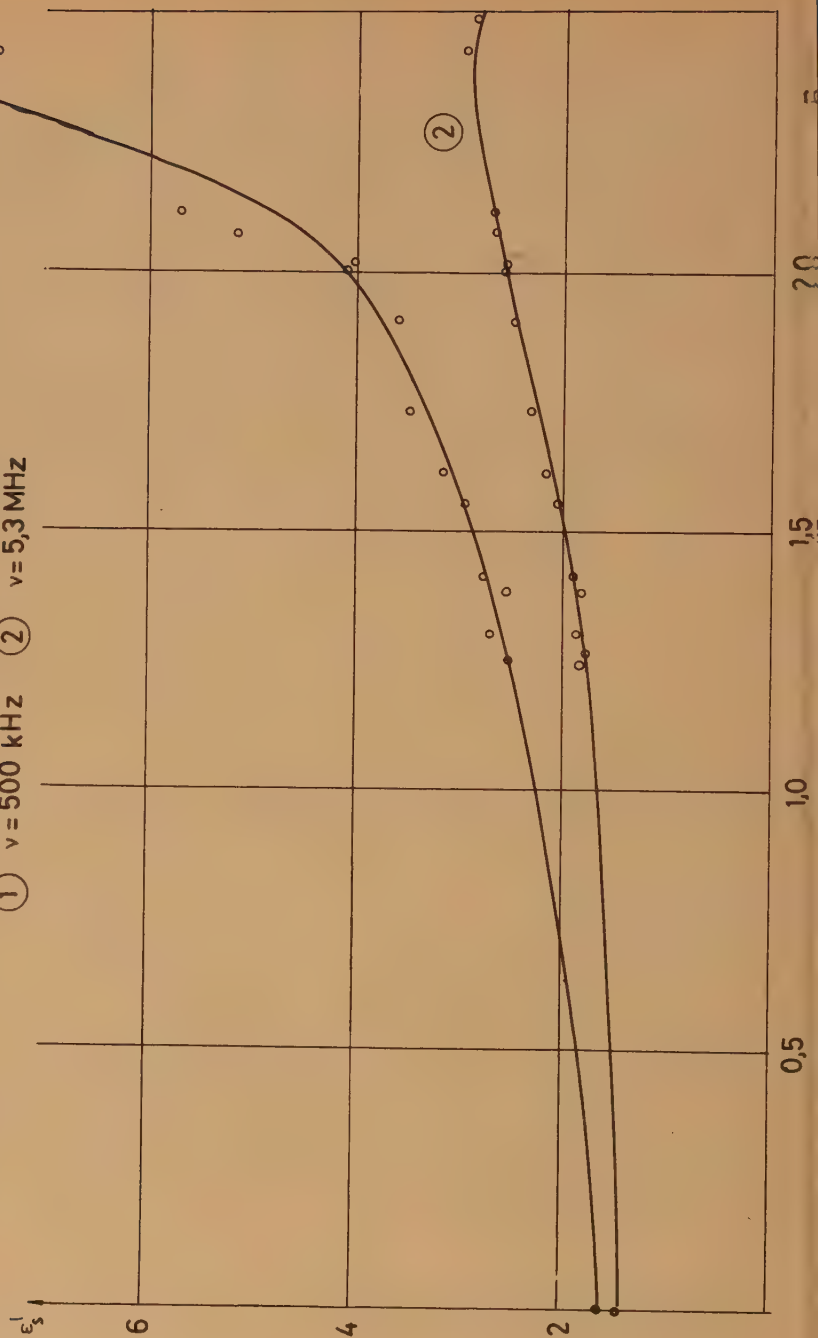
Die DK-Messung besteht aus einer Messung an der gefüllten und an der leeren Zelle. Nach jeder Messung wird eine Leermessung vorgenommen, wobei die gefüllte Zelle durch eine identische leere Zelle ersetzt wird. Die obere Kondensatorplatte ist im Deckel arretierbar. Die DK werden mit Hilfe zweier Schwingkreise gemessen, von denen einer die zu messende Kapazität enthält. Durch Eichung und Abgleich der Schwingkreise bei Sichtbarmachung auf einer Braunschen Röhre läßt sich die zu messende Kapazität sehr genau bestimmen.^{x)}

^{x)} Dieses Verfahren geht auf Julius Herweg zurück (s. Verhandl. d. Dtsch. Phys. Ges. 1919, 572).

ABB. 13

DK - n Diagramm Austauscher 5/00/H Methanol

① $\nu = 500 \text{ kHz}$ ② $\nu = 5,3 \text{ MHz}$



Es wurde in Desorption gemessen. In der Trockenkammer wurde der volltrockene Austauscher mit Alkohol übergossen. Dieser konnte mit einer Vakuumpumpe abgesaugt werden, bis eine Messung möglich war, ohne daß das Feld im Dielektrikum zusammenbrach.

Gemessen wurde mit einem Multidekimeter DK 06 der Firma WTW Weilheim. Der Frequenzbereich erstreckte sich von 100 kHz bis 10 MHz. Für die Messungen wurde eine mit Präzisionskondensatoren aufgenommene Eichkurve angelegt. Die Zuleitung vom Meßgerät zur Zelle war starr, um Änderungen der Kapazität zu vermeiden.

G) Die Dielektrizitätskonstante und der dielektrische Verlust an der H-Form des fünfprozentig vernetzten Austauschers Lewatit S 100.

1. 5/00/H Methanol.

Die scheinbare DK ϵ_1' des Austauscher-Methanol Gemisches als Funktion des Methanolgehaltes des Austauschers ist in Abb.13 aufgetragen. Bei der Frequenz 500 kHz und $n = 2,2$ Mol Methanol/Val Austauscher, also 2,2 Methanolköulen pro aktiver Gruppe, erfolgt ein starker Anstieg. Die DK nimmt von hier ab Werte an, die außerhalb des Meßbereiches liegen. Durch das Modell in Abb.14 ist dieses Verhalten erklärbar. Das Methanolköül ist über Wasserstoffbrücken an die Sulfonsäuregruppen gebunden. Auf jede Sulfonsäuregruppe kommen im Mittel zwei Alkoholmoleküle. Das Proton der ersten Sulfonsäuregruppe bildet eine W.Br.Bi. zum Sauerstoffatom der Hydroxylgruppe des Alkohols. Dessen H-Atom wiederum tritt mit dem Sauerstoffatom einer weiteren Sulfonsäuregruppe in Beziehung. Dasselbe geschieht mit einem anderen Alkoholmolekül an einem weiteren Sauerstoffatom dieser SO_3H -Gruppe. Der leichteren Betrachtung halber sei der Partner wieder die erste Sulfonsäuregruppe.

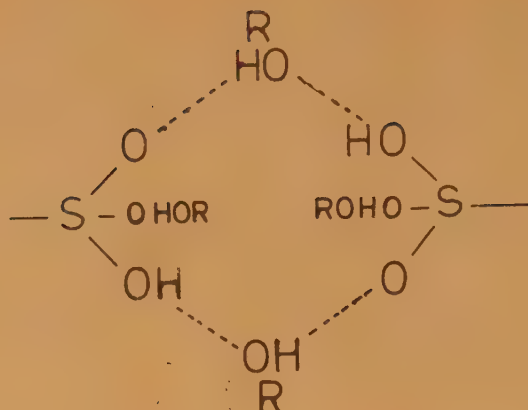


Abb.14 Anlagerungsschema des Alkoholmoleküls am SO_3H .

Die Sulfonsäuregruppe steht wie ein Dreibein im Raum. Am dritten C-Atom wird das zweite Alkoholmolekül pro Sulfonsäuregruppe über Wasserstoffbrücken gebunden. Wegen des unterschiedlichen Querschnitts des Netzwerks ist auch eine Zahl

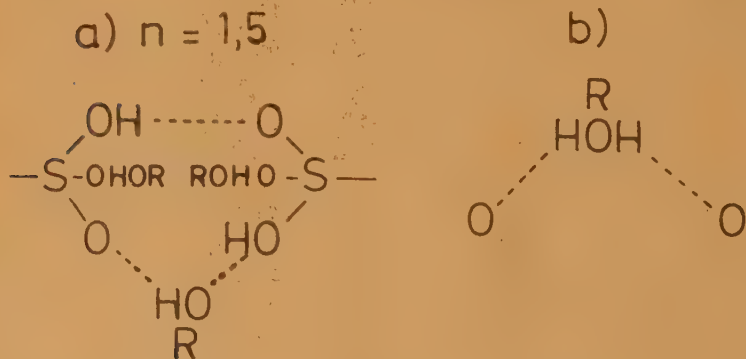


Abb.15 a) Mögliche und b) nicht mögliche Struktur.

$n = 1,5$ und $n = 2,5$ Moleküle pro SO_3H -Gruppe möglich. Da es sich bei diesen Messungen nur um Mittelwerte handelt, ist dies durchaus wahrscheinlich. Nicht möglich ist dagegen, daß sich beide Wasserstoffatome beim Sauerstoffatom des Alkohols befinden. In diesem Fall würde eine positive Aufladung stattfinden, das Proton der Sulfonsäuregruppe müßte einen Potentialberg hinaufgeschafft werden. (Abb.15b).

Bei höherem n als 2,2 Mol Meth./Val Aust. werden keine weiteren CH_3OH -Moleküle mehr aufgenommen. Weitere Moleküle sind demnach im Wechselfeld frei orientierbar und tragen zur Orientierungspolarisation bei. Als Folge davon steigt ε'_s stark an und gerät außerhalb des Meßbereiches.

Die Vorstellung eines zweiten Anlagerungsmodelles geht mehr von der chemischen Seite aus (Abb.16). Die Sulfonsäure ist eine sehr starke Säure. Nach der Brönstedtschen Definition einer Säure wirkt sie als Protonendonator. Der Alkohol wirkt als Akzeptor. Zwei assoziierte Alkoholmoleküle nehmen das Proton der SO_3 -Gruppe auf, bleiben aber in Wechselwirkung mit dem Sulfonsäureion.

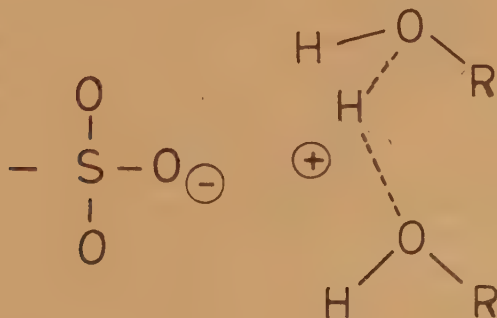


Abb.16 Anlagerungsmodell.

Beide Modelle sind elektrostatischer Natur. Während es sich beim ersten Modell jedoch um eine gerichtete Bindung handelt (Abb.14), ist dies beim zweiten Modell nicht der Fall. Es entspricht mehr dem Gitter eines NaCl-Kristalls, bei dem Na und Cl einander nicht eindeutig zugeordnet sind.

Abb.17 und Abb.18 zeigen den DV als Funktion der Frequenz bei verschiedenem Prozentsatz Methanol an der H-Form des 5/00/H. Bei $n = 1,55$ und $n = 1,61$ Mol Meth./Val Aust. ist in Abb.17 bei 100 kHz ein starker Anstieg zu erkennen. Es handelt sich hier wohl um Ausläufer eines im kHz-Bereich liegenden Dispersionsgebietes. Die Kurven 3 und 4 der Abb.17 und 5, 6 und 7 der Abb.18 müssen einem Debyeschen Dispersionsgebiet zugeschrieben werden. Ein Maxwell-Wagnersches Dispersionsgebiet scheidet aus folgenden Überlegungen aus:

Betrachtet man Gl 21 bis 23, so sieht man, daß sich die Frequenz, bei der das Maximum des $\tan \delta$ auftritt, mit wachsendem Volumenanteil p (Alkohol) verändert. Die Kurven der Abb.17 und 18 unterscheiden sich aber gerade in den p -Werten. Folglich sind diese Maxima nicht mit der M-W Theorie zu erklären.

Nach der Debyeschen Theorie kann man sie aber verstehen. Die in Frage kommenden n -Werte, 1,73 und 1,9, 2,07 bis 2,45 Mol Methanol/Val Aust., besitzen zwei verschiedene Dispersionsfrequenzen. Die des Zustandes $n = 1,5$, und die eines Zustandes $n = 2,0$ Mol Meth./Val Aust. Liegen diese beiden Frequenzen nahe beieinander, so können die Dispersionsgebiete zu einem einzigen verschmelzen. Man erhält nur ein Maximum der $\tan \delta = f(n)$ Kurve. Mit wachsendem n müßte sich dieses Maximum zu höheren Frequenzen hin verschieben. Dies ist auch tatsächlich der Fall. Für $n = 2,07$ bis $n = 2,45$ Mol Meth./Val Aust. liegt das Maximum nicht mehr bei 220 kHz, sondern bei 1,1 MHz. Die n -Werte bei diesen Frequenzen sind nicht gleich 1,5 und 2,0 Mol Meth./Val Aust. Wie vorher erwähnt, handelt es sich hier um Mittelwerte, so daß keine ganzen n -Werte zu erwarten sind. Das Verhältnis des Netzwerkquerschnitts zur Größe des Alkoholmoleküls wirkt

$\text{tg } \delta = f(\nu)$ Methanol

Aust. 5/00/H

- ① $n = 1,55$ Mol Methanol
 Val Austauscher
 ② $n = 1,61$
 ③ $n = 1,73$
 ④ $n = 1,9$

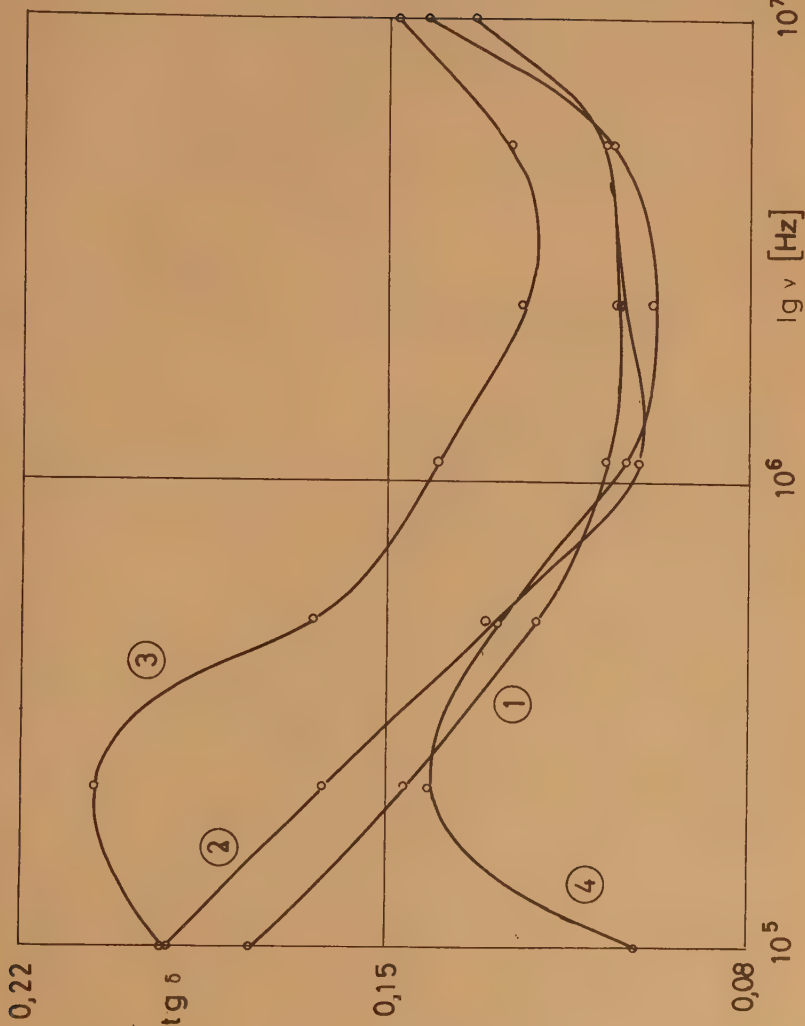
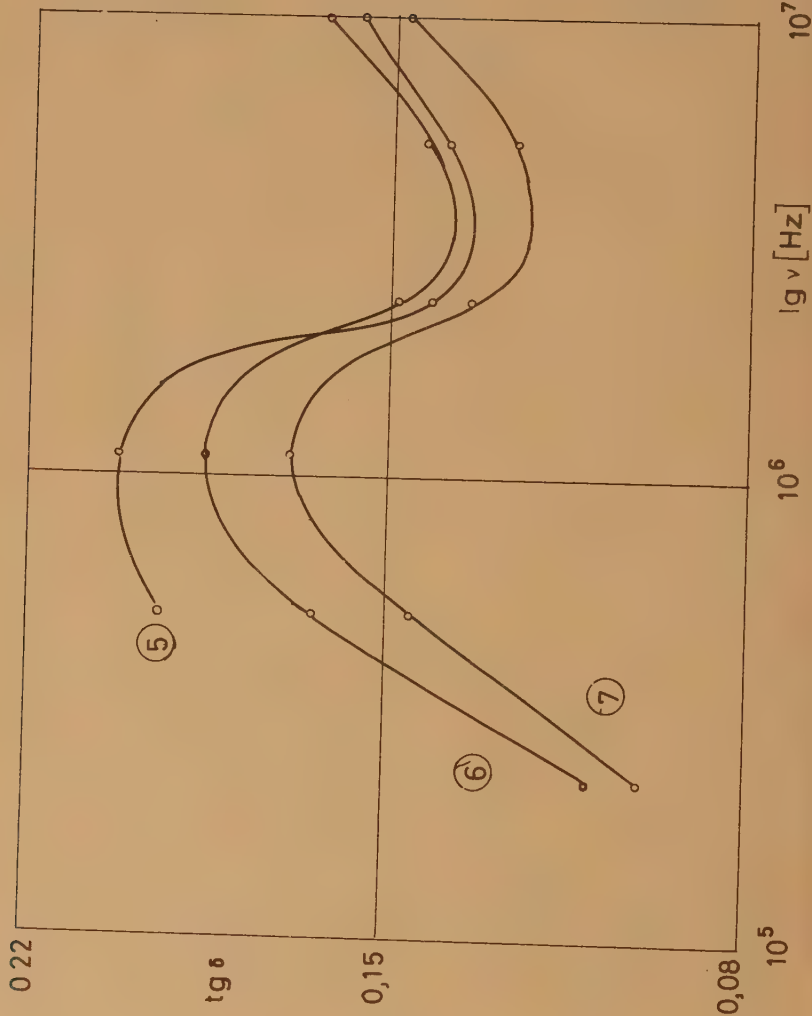


ABB. 18

$\operatorname{tg} \delta = f(\nu)$ Methanol

Aust. 5/00/H



⑤ $n = 2,07$ Mol Methanol
Val Austausch

⑥ $n = 2,11$

⑦ $n = 2,45$

sich dahingehend aus, daß bei $n = 2$ Mol Meth./Val Aust. nicht jede Sulfonsäuregruppe genau zwei Methanalmoleküle aufweist, also sich nicht an jeder Sulfonsäure genau zwei Methanalmoleküle befinden. Gewichtsmäßig sind die zwei Moleküle also vorhanden (die Bestimmung des n -Wertes geschieht ja durch Wägung), aber die O-Atome der Sulfonsäuregruppen sind entsprechend dem Größenverhältnis von Austausch- und Alkohalmolekül nicht alle mit einem Alkoholdipol verbunden.

Diese Vorstellungen bevorzugen keines der beiden Anlagerungsmodelle der Abbildungen 14 und 16.

Der Anstieg aller Kurven bei 10 MHz zu höheren Frequenzen hin läßt auf ein weiteres Maximum schließen.

2. 5/00/H Äthanol.

Abb. 19 bis Abb. 21 zeigen DK und DV des C_2H_5OH an der H-Form des 5/00/H.

Die DK-Kurve zeigt bei $n = 1,8$ Mol Äthanol/Val Aust. für ≈ 200 kHz einen Anstieg. Von 1,8 Alkohalmolekülen pro Sulfonsäuregruppe an sind so viele Moleküle frei im Wechselfeld orientierbar, daß wegen der stark anwachsenden Orientierungspolarisation die DK-Werte außerhalb des Meßbereiches liegen.

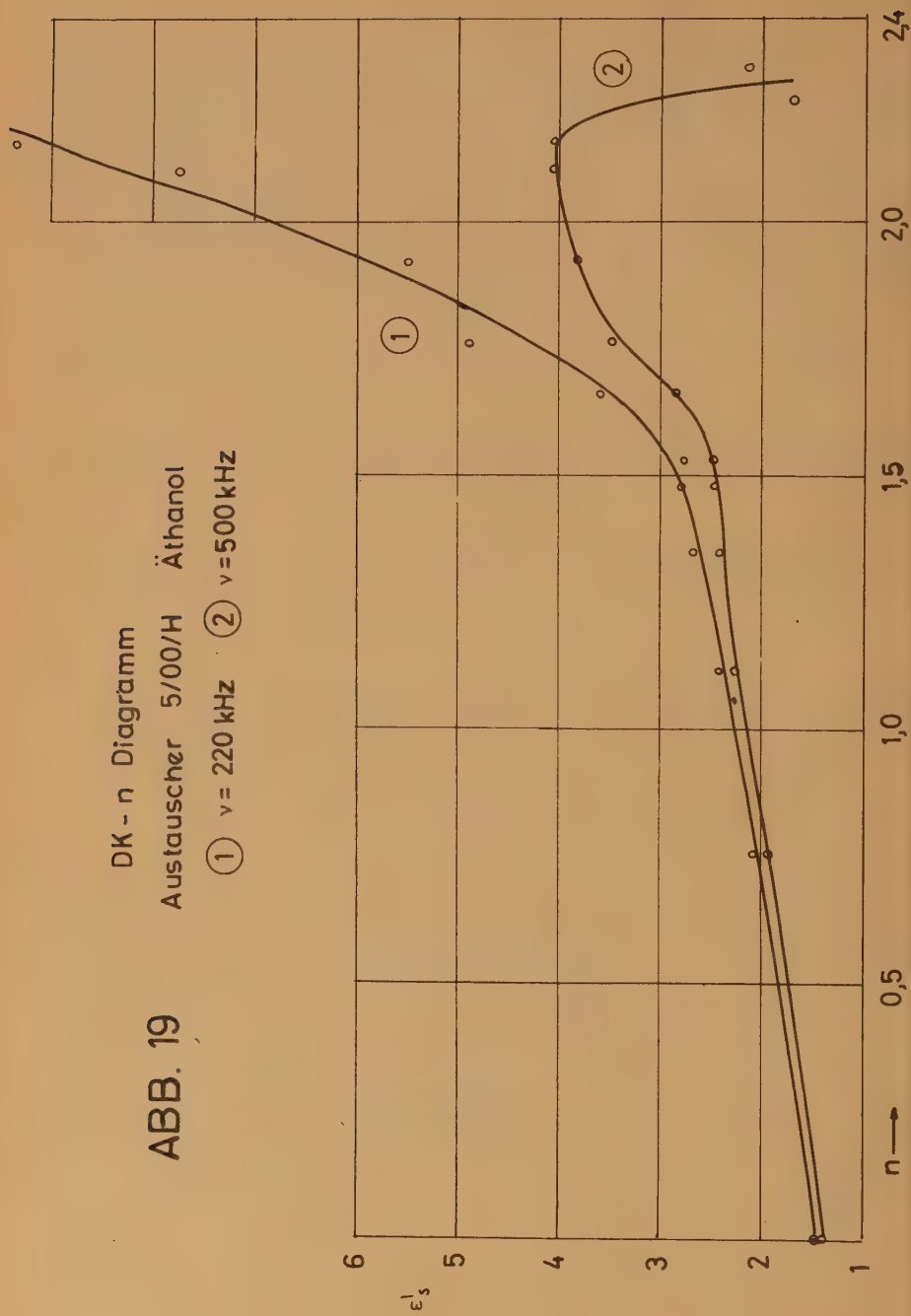
Es stellt sich die Frage, was da eigentlich im Wechselfeld vorgeht. Das Dielektrikum besteht aus einem Harzgerüst mit Sulfonsäuregruppen, an denen Alkoholdipole elektrostatisch gebunden sind. Diese sind unregelmäßig verteilt, jede Richtung des Dipols ist möglich. Wahrscheinlich richten sich die Alkoholdipole im elektrischen Wechselfeld um einen mehr oder weniger großen Winkelbetrag aus. Es gibt ja zwei Extremfälle: ein Dipol wird entweder völlig ausgerichtet oder alle Dipole werden um einen sehr kleinen Winkelbetrag in Richtung des Feldes gedreht.

ABB. 19

DK - n Diagramm

Austauscher 5/00/H Äthanol

① $\nu = 220 \text{ kHz}$ ② $\nu = 500 \text{ kHz}$



$\operatorname{tg} \delta = f(\nu)$ Äthanol

Aust. 5/00/H

ABB. 20

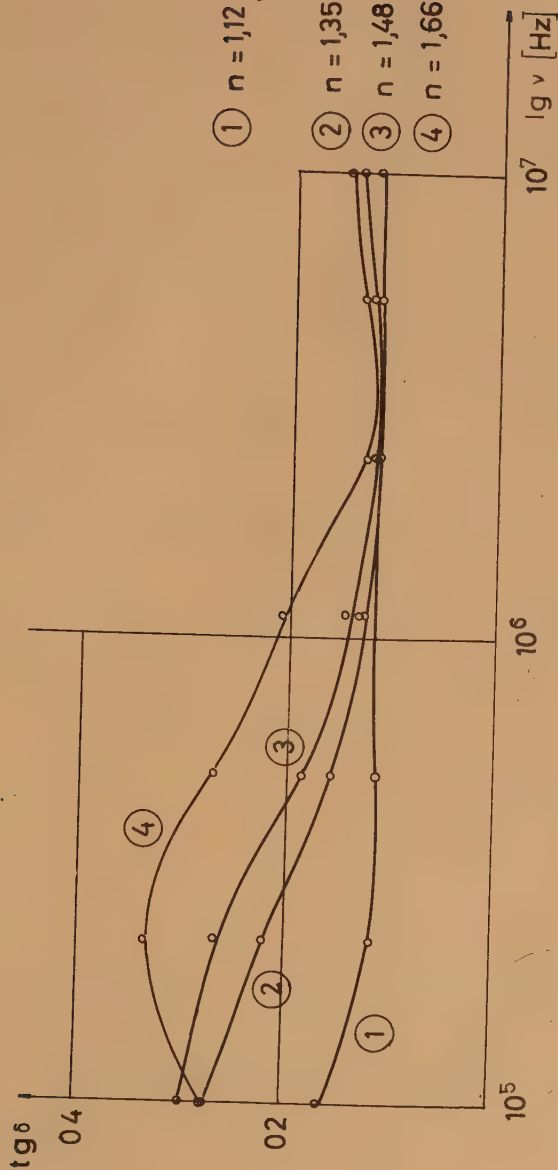
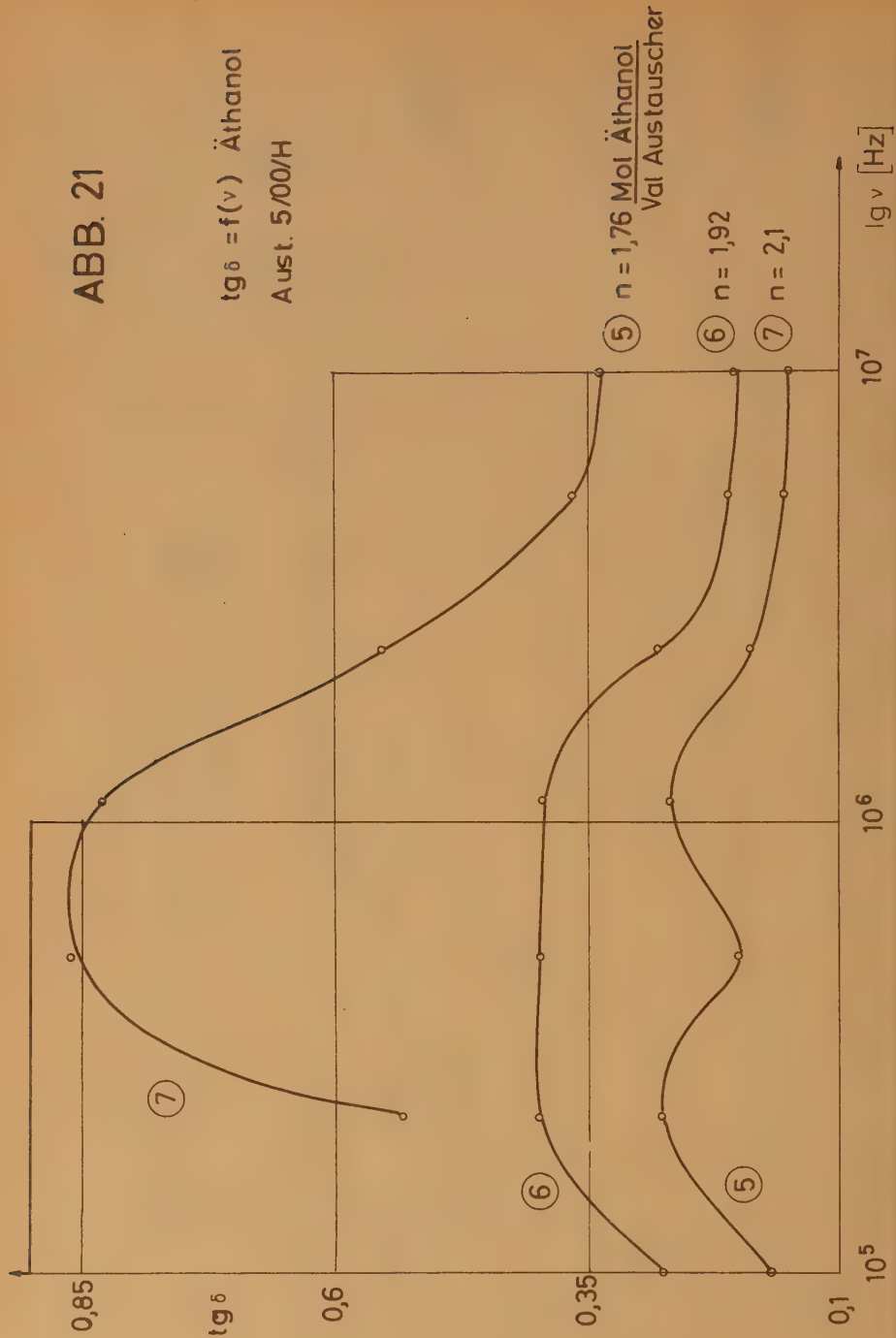
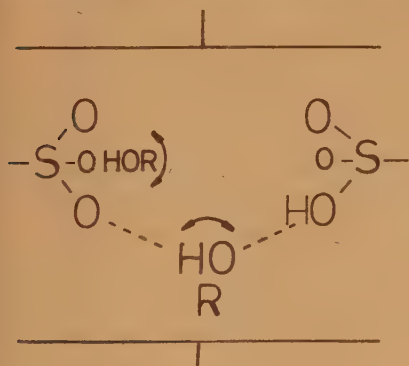


ABB. 21

$\text{tg } \delta = f(\nu)$ Äthanol
Aust. 5/00/H



Man hat also zwei Kondensatorplatten, zwischen denen sich als Dielektrikum Austauscher befindet, in dem Alkoholdipole durch elektrostatische Kräfte festgehalten werden. Im elektrischen Wechselfeld versuchen sich die Dipole auszurichten, können dies aber nicht, weil sie an den Sulfonsäuregruppen festgehalten werden. Da die Dipole im Feld in jeder Richtung vorhanden sind, jeder Dipol einen anderen Winkel zum elektrischen Feld hat, wird der Betrag, um den sie sich ausrichten, unterschiedlich sein. Der eine wird gezogen, der andere ein Stück gedreht. Außerdem wechselt das Feld dauernd seine Richtung um 180° . Am wahrscheinlichsten (gleichzeitig am anschaulichsten) erscheint eine Drehpendelbewegung (wie bei einer Pendeltür) des Alkohols um die O-Achse seiner Hydroxylgruppe. Eine Drehpendelbewegung bedeutet ein Verbleiben der Moleküle in ihrem Bindungszustand, d.h.: kein Platzwechsel, der vor allem bei den höheren Alkoholen aus sterischen Gründen nicht möglich erscheint. Diese Überlegung des Drehpendelns wird erhärtet durch die Form der



DK-Kurven. Alle aufgenommenen Kurven, bei verschiedenen Alkoholen und verschiedener Vernetzung, zeigen bis zum frei orientierbaren Alkoholmolekül ($n \approx 2$ Mol Alk./Val Aust.) keinen Knick, sondern einen gleichmäßig leichten Anstieg. Dabei ist festzustellen, daß die niedrigeren Alkohole z.T. einen höheren Wert für die ansteigende DK aufweisen, als z.B.

n-Butanol. Es wäre möglich, dies auf sterische Gründe zurückzuführen. Abb.4 gibt einen Eindruck, in welchem Größenverhältnis die einzelnen Alkoholmoleküle zueinander stehen. Bei einer solchen Schlußfolgerung würden jedoch Äthanol am 5/00/H und 10/00/H (Abb.19 und Abb.20) und n-Propanol am 5/00/H (Abb.22) dieser Gesetzmäßigkeit nicht gehorchen.

Den DK-Kurven sind deshalb nur zwei Dinge zu entnehmen:

- 1.) Pro aktive Gruppe werden etwa zwei Moleküle aufgenommen.
- 2.) Der sanfte, knicklose Anstieg der $DK = f(n)$ zwischen $n = 0$ und $n = 2$ Mol Alkohol/Val Austauschler läßt darauf schließen, daß im elektrischen Feld eine Drehpendelbewegung stattfindet.

(Abb.21): Beim $tg \delta$ treten bei $n = 1,76$ Mol Äth./Val Aust. zwei Maxima auf, eines bei 0,22 MHz und eines bei 1,1 MHz. Bei $n = 1,92$ verschmelzen diese zu einem breiter und höher ausgeprägten Maximum. Bei $n = 2,16$ Mol Äth./Val Aust. ergeben sich eine nochmalige Erhöhung des $tg \delta$ und ein schmaler gewordenen Rücken, die Dispersionsfrequenz läuft von 0,6 bis 1,1 MHz, und nicht mehr von 0,22 bis 1,1 MHz. Man stelle sich vor, daß man es bei den n -Werten 1,76, 1,92 und 2,10 Mol Äth./Val Aust. mit verschiedenen Solvatationszuständen zu tun hat, also auch mit unterschiedlichen kritischen Frequenzen. Nach den vorherigen Überlegungen handelt es sich um den Zustand $n = 1,5$ und $n = 2,0$ Mol Äth./Val Aust. Dem entsprechen zwei verschiedene Dispersionsfrequenzen. Bei niedrigem n (1,76) sind diese Frequenzen getrennt. Bei höherem n (1,92 und 2,1) sind diese Zustände nebeneinander vorhanden. Das gleichzeitige Vorhandensein beider Solvatationszustände muß wieder auf räumliche Gründe zurückgeführt werden. Man stellt sich den Austauscher als Netzwerk vor. SO_3 -Gruppen an räumlich günstiger gelegenen Stellen haben die Möglichkeit, 2,0, 2,5 oder sogar 3,0 Moleküle Alkohol pro aktive Gruppe anzulagern. Im Austauscherharz sind also selbst bei völliger Sättigung mit Alkoholemolekülen immer mehrere Zustände vorhanden. Bei höheren n -Werten, vor allem bei höheren Alkoholen, muß es folglich bei jedem n , das ja nur einen Mittelwert darstellt, mehrere Dispersionsfrequenzen geben. Bei kürzerem Molekül, also Methanol, wird bei Sättigung des Austauschers mit Methanol der Zustand 1,5 Moleküle pro SO_3 -Gruppe praktisch nicht vorhanden sein. Dagegen wird sich beim Äthanol und n -Propanol der Einfluß des Alkoholrestes in stärkerem Maße bemerkbar machen.

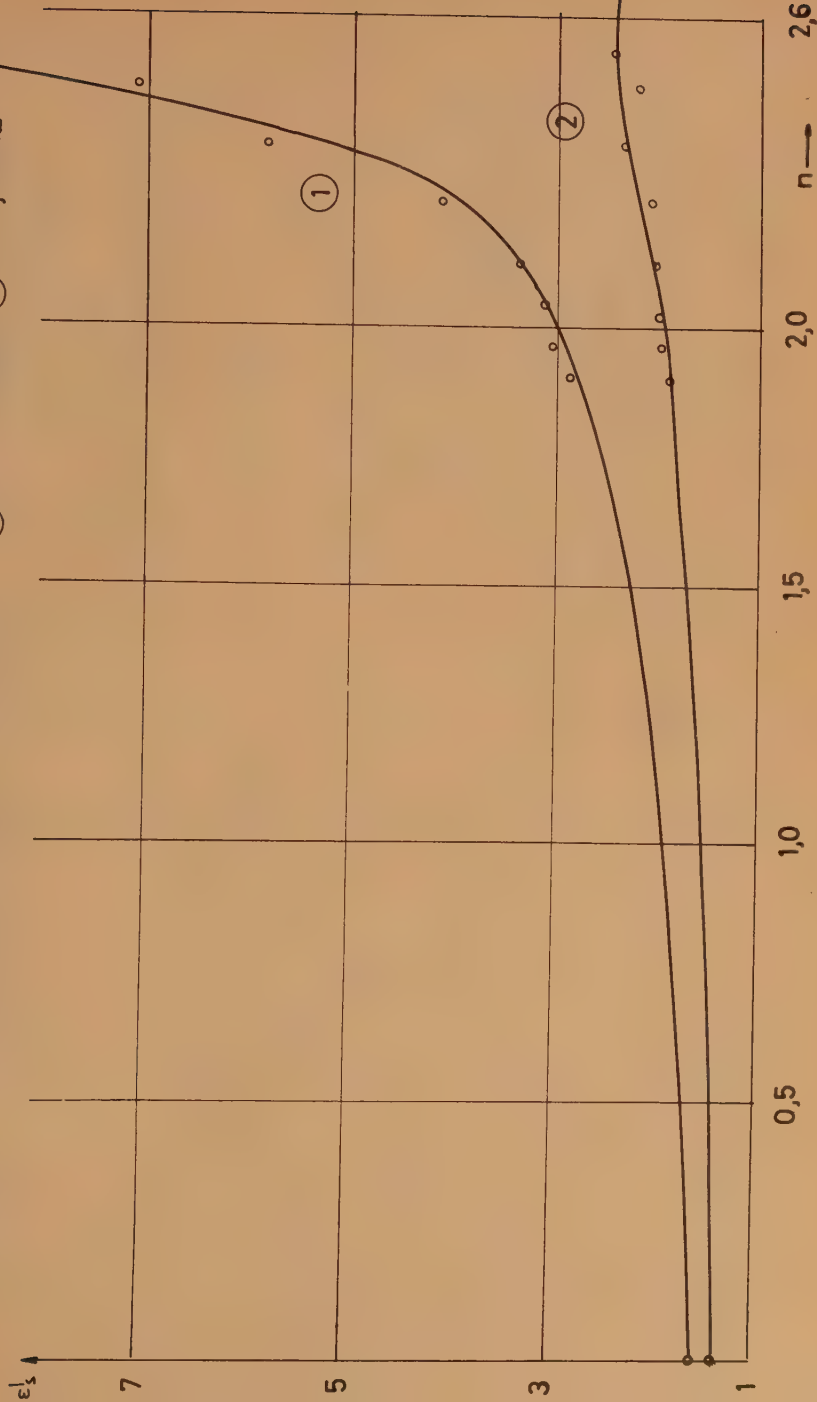


ABB. 23

$\operatorname{tg} \delta = f(\nu)$ Propanol

Aust. 5/00/H

- ① $n = 2,04$ Mol Propanol
Val Austauscher
② $n = 2,12$
③ $n = 2,24$

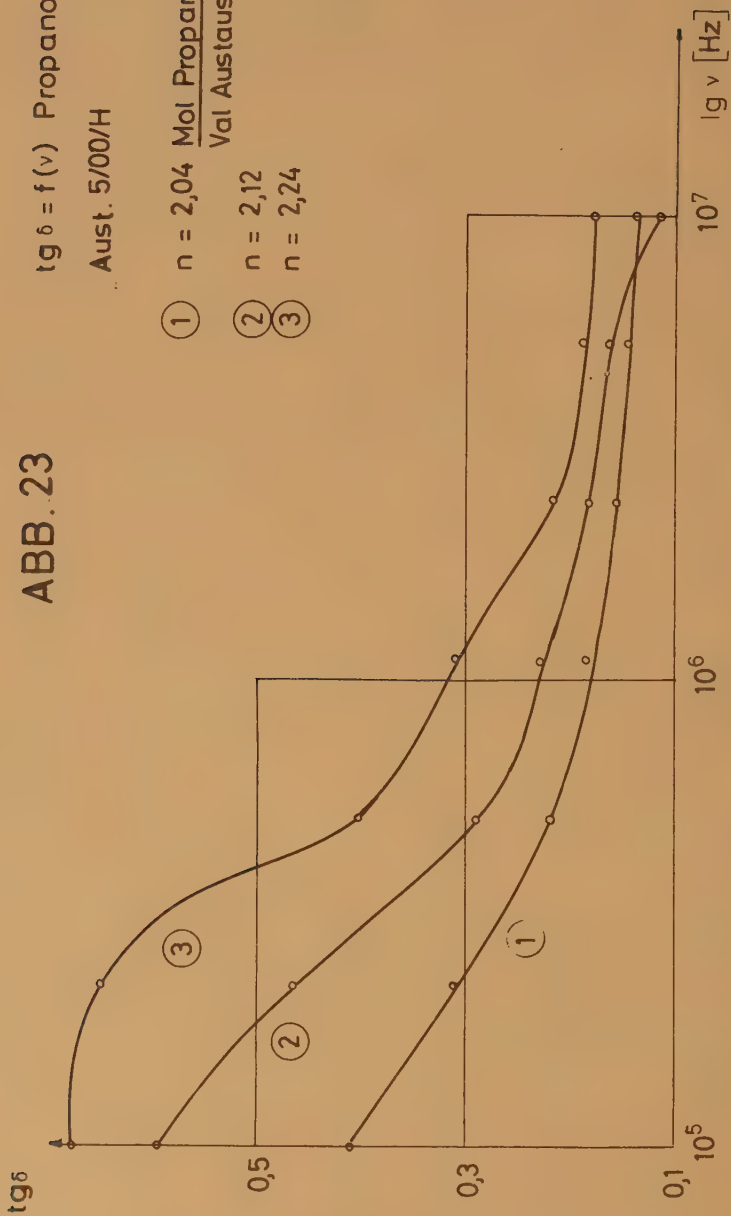


ABB. 24

$\operatorname{tg} \delta = f(\nu)$ Propanol
 Aust. 5/00/H

- ④ $n = 2,35$ Mol Propanol
 Val Austauscher
- ⑤ $n = 2,46$
- ⑥ $n = 2,53$

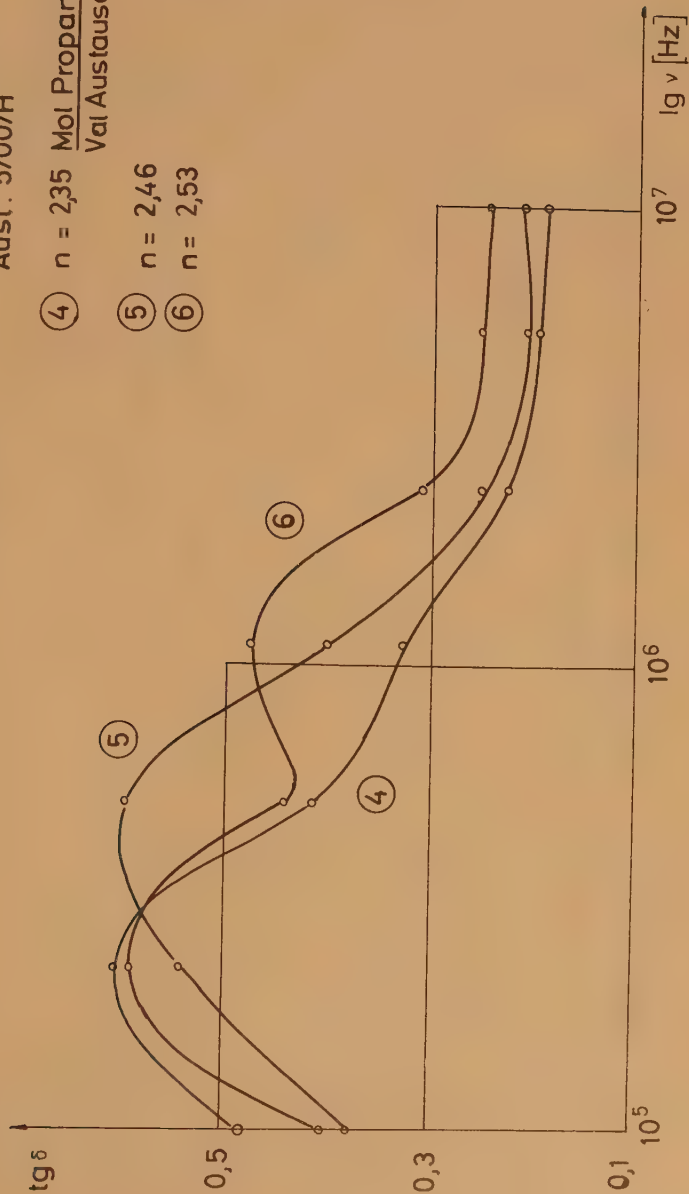


ABB. 25

Austauscher 5/00/H Butanol
DK - n Diagramm

① $\nu = 220 \text{ kHz}$ ② $\nu = 1,1 \text{ MHz}$

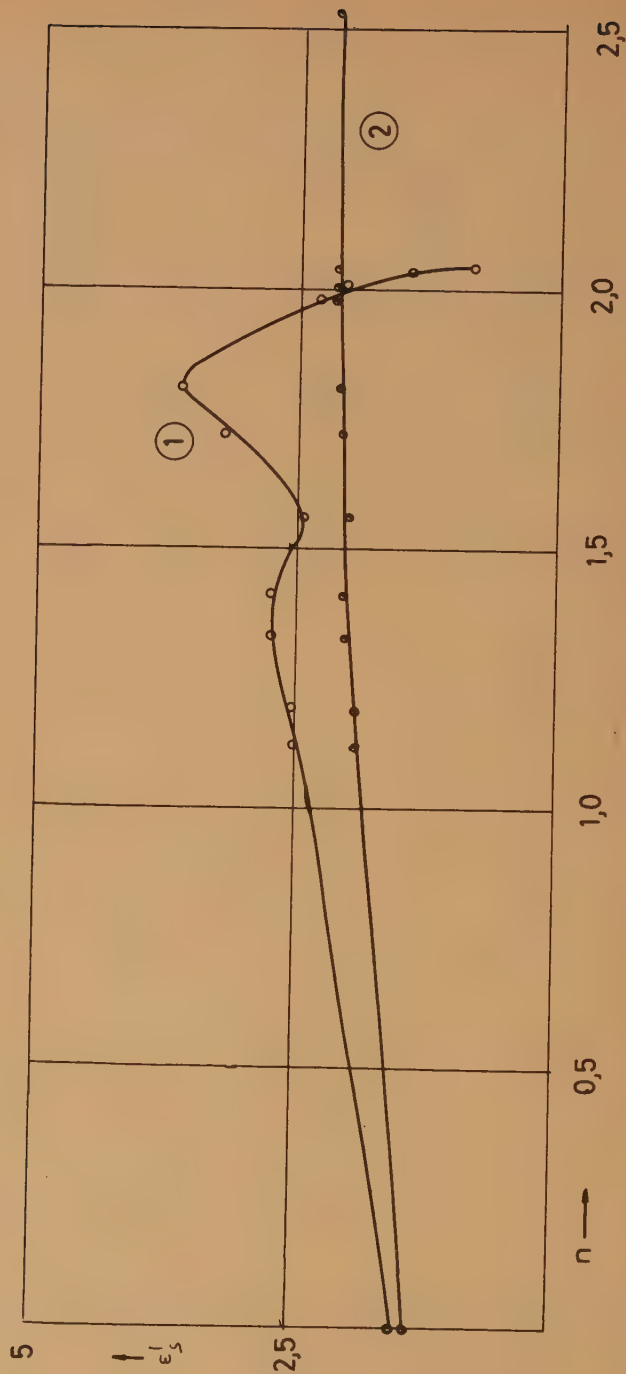
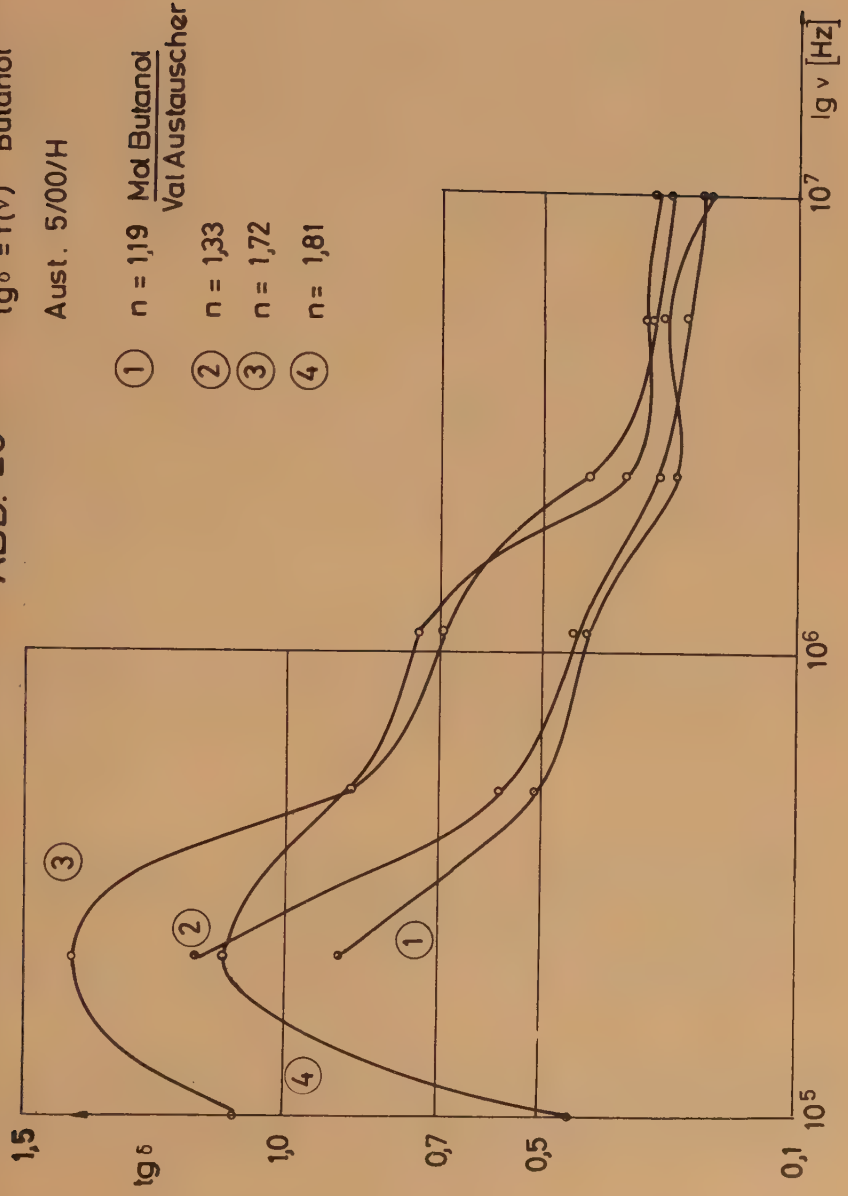


ABB. 26

$\operatorname{tg} \delta = f(\nu)$ Butanol

Aust. 5/00/H

- ① $n = 1,19$ Mol Butanol
 Val Austauscher
 ② $n = 1,33$
 ③ $n = 1,72$
 ④ $n = 1,81$



In Abb.20 ist der $\text{tg } \delta$ für geringere n -Werte aufgetragen.

3. 5/00/H Propanol.

Bei $n = 2,04$ und $n = 2,12$ Mol Propanol/Val Aust. (Abb.23) treten außerhalb des Meßbereiches liegende Maxima auf. Bei $n = 2,46$ (Abb.24) befindet sich ein Dispersionsmaximum bei der Frequenz $\nu = 0,4$ MHz. Maxima bei 220 kHz treten für $n = 2,24$ und $n = 2,53$ Mol Propanol/Val Aust. auf. Für letzteren Solvatationszustand ergeben sich zwei diskrete Dispersionsmaxima.

Trägt man das Diagramm nach Cole-Cole für $n = 2,24$ und $n = 2,35$ Mol Propanol/Val Aust. auf (Abb.10, S.26), so ergibt sich in jedem Fall ein Halbkreis mit Mittelpunkt auf der Abszisse. Dies entspricht einer einheitlichen Relaxationszeit. Die zugehörigen $\text{tg } \delta$ -Kurven (Abb.23 und Abb.24) zeigen ein Dispersionsmaximum bei 220 kHz. Kurve 6 der Abb.24 hat, wie schon erwähnt ein zweites Dispersionsmaximum. Der Mittelpunkt des Cole-Cole-Kreises liegt unterhalb der Abszisse, es handelt sich also um mehrere Relaxationszeiten.

Bei $n = 2,35$ und $n = 2,24$ Mol Propanol/Val Aust. handelt es sich demnach um einen einheitlichen Anlagerungszustand. Bei $n = 2,53$ Mol Propanol/Val Aust. um verschiedene Relaxationszeiten bzw. Anlagerungszustände.^{x)}

4. 5/00/H Butanol.

Beim Butanol zeigen die DV einen steilen Anstieg zu den niederen Frequenzen hin für $n = 1,19$ und $n = 1,33$ Mol But./Val Aust. (Abb.26). Bei $n = 1,72$ und $n = 1,81$ Mol Butanol/Val Aust. treten wieder Höchstwerte des $\text{tg } \delta$ bei $\nu = 220$ kHz auf, während Maxima bei 1,1 MHz nur noch schwach angedeutet sind.

^{x)} Messungen der Relaxationszeit an reinem n -Propanol s. COLE und DAVIDSON [23].

Vergleicht man die dielektrischen Verluste des Systems Austausch 5/00/H - Alkohol bei den verschiedenen Alkoholen, so gelangt man zu folgender Aussage:

Beim Methanol lassen sich zwei getrennte Debyesche Dispersionsmaxima bei den Frequenzen 0,22 MHz und 1,1 MHz erkennen. Beim Äthanol sind zwei Maxima bei denselben Frequenzen vorhanden, überlagern sich aber und bilden ein einzelnes, stark erhöhtes und verbreitertes Maximum. n-Propanol weist nur noch das untere der beiden Maxima ausgeprägt auf, während man bei der Frequenz 1,1 MHz nur bei relativ hoher Feuchte ein Maximum erreicht, n-Butanol zeigt ein Debyesches Maximum bei 220 kHz.

Dieser Verlauf illustriert den Einfluß des Alkoholrestes: Zwei getrennte Debyesche Maxima bei Methanol, das allmähliche Zusammenfallen der bei den gleichen Frequenzen auftretenden Maxima bei Äthanol, das bei derselben Frequenz von 220 kHz auftretende Dispersionsmaximum bei n-Propanol und die Andeutung eines solchen bei 1,1 MHz, sowie das bei 220 kHz bei n-Butanol auftretende Dispersionsmaximum.

Ordnet man die auftretenden Debyeschen Dispersionsmaxima der Überlegung zu, daß die Alkoholmoleküle gegen die Sulfonsäuregruppen schwingen, so wird dadurch das Anlagerungsmodell der Abb.16 bevorzugt oder zumindest ein Modell, das Anlagerungsformen der Abb.16 enthält.

H) Die Dielektrizitätskonstante und der dielektrische Verlust an der H-Form des zehnprozentig vernetzten Austauschers.

1. 10/00/H Methanol.

Die $\epsilon'_1 = f(n)$ zeigt bei der Frequenz $\nu = 500$ kHz und $n = 2,3$ Mol Methanol/Val Aust. einen starken Anstieg (Abb.27). Bis hier also Aufnahme der Methanolmoleküle in einen Bindungszustand, ab

hier freie Orientierung der Moleküle im elektrischen Wechselfeld. Bei $\nu = 5,3$ MHz und $n = 2,3$ Mol Meth./Val Aust. steigt die Kurve nur schwach an, um dann wieder abzusinken. D.h. weiter hinzukommende Moleküle behindern die vorigen in ihrer freien Orientierbarkeit. Außerdem ist die Trägheit des Moleküls zu groß, um der Frequenz des Wechselfeldes folgen zu können.

Verfolgt man die Meßpunkte, so hat man den Eindruck, es handle sich hier um einen Knick in der Kurve. Um einen solchen einwandfrei feststellen zu können, müßte man jedoch sehr viele Messungen vornehmen. Die Aussage, daß es sich um eine scharf gekrümmte Kurve handle, hat wegen der gemessenen Mittelwerte der Alkoholdipolanlagerung mehr Wahrscheinlichkeit. Wichtig ist die Überlegung, daß auch beim 10/00/H von $n = 2$ Mol Meth./Val Aust. ab die Alkoholmoleküle im elektrischen Wechselfeld frei orientierbar sind. Dies läßt auf einen ähnlichen Anlagerungsmechanismus wie beim 5/00/H schließen.

Der $\text{tg } \delta$ (Abb.28) zeigt scharfe Maxima bei $\nu = 220$ kHz und $\nu = 1,1$ MHz, bei den Feuchten $n = 2,18$ bzw. $n = 2,32$ Mol Meth./Val Aust. Die Maxima bei 1,84 und 2,28 Mol Meth./Val Aust. dürften auf Überlagerungseffekte zurückzuführen sein.

2. Die Berechnung der spezifischen Polarisisation.

Zur Berechnung der spezifischen Polarisisation P_A des adsorbier-ten Alkohols geht man am besten von der Kirkwoodschen Gleichung aus. Nach Kirkwood gilt für die spezifische Polarisisation einer Substanz:

$$P_K = \frac{(\epsilon - 1)(2\epsilon + 1)}{9\epsilon} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (25)$$

Gibt man zu der Probe eine geringe Alkoholmenge ΔA hinzu, so ändert sich ϵ um $\Delta\epsilon$ und die Dichte ρ um $\Delta\rho$. Dann gilt für P_A :

ABB. 27

DK - n Diagramm

Austauscher 10/00/H Methanol

① $\nu = 500$ kHz

② $\nu = 53$ MHz

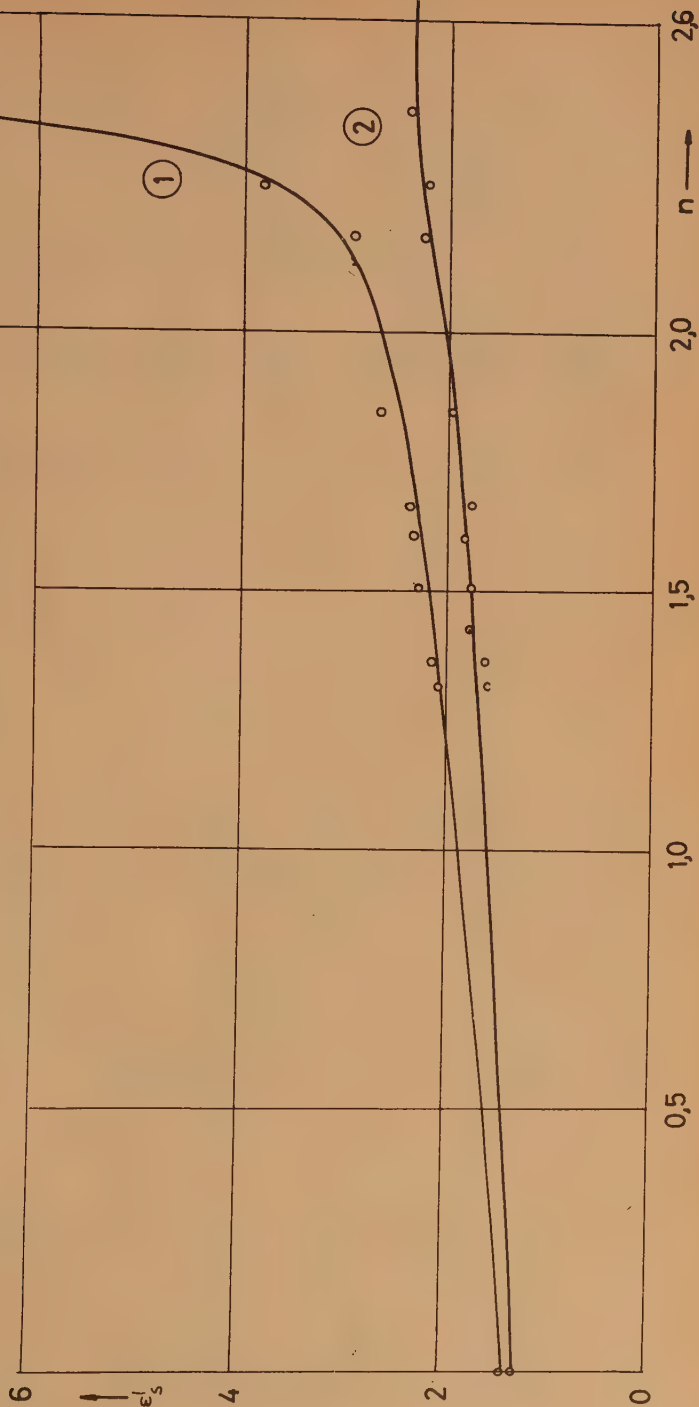
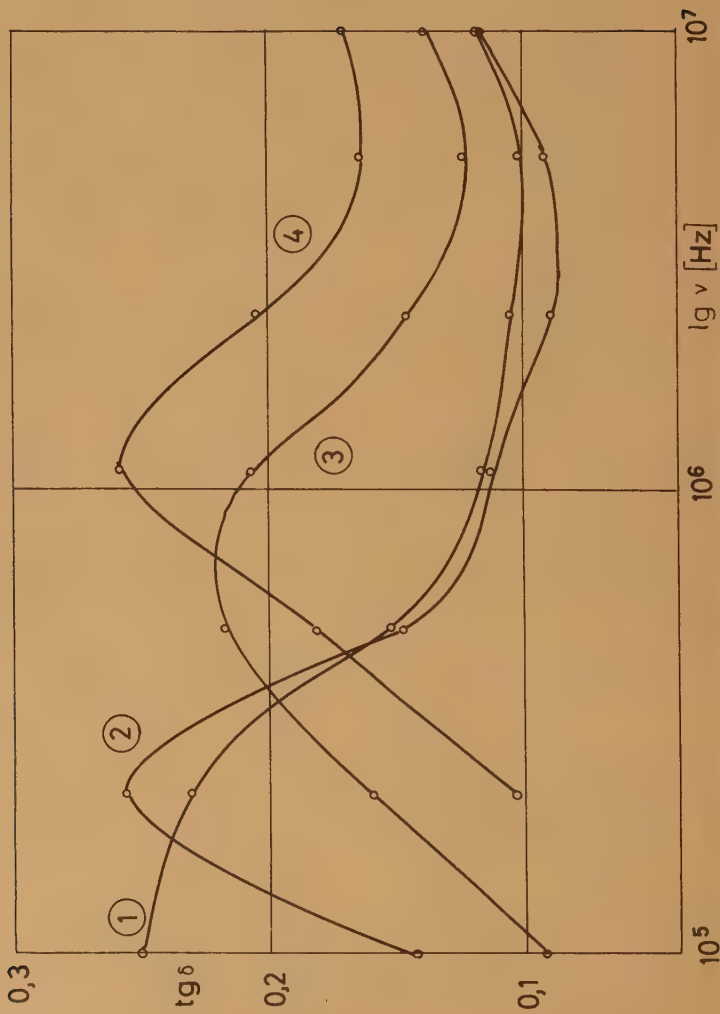


ABB. 28

tg δ = f(ν) Methanol
 Aust. 10/00/H



- ① $n = 1,84$ Mol Methanol
Val Austauscher
- ② $n = 2,18$
- ③ $n = 2,28$
- ④ $n = 2,32$

$$\Delta P_H = \frac{1}{\rho \Delta H} \left[\frac{\partial P_K}{\partial \varepsilon} \Delta \varepsilon + \frac{\partial P_K}{\partial \rho} \Delta \rho \right] \quad (26)$$

$$\Delta P_H = \frac{1}{\rho \Delta H} \left[\frac{2\varepsilon^2 + 1}{\rho \varepsilon^2} \Delta \varepsilon - \frac{(\varepsilon - 1)(2\varepsilon + 1)}{\rho \varepsilon^2} \Delta \rho \right]$$

Das zweite Glied in der Klammer kann näherungsweise vernachlässigt werden. Damit gilt:

$$\bar{P}_H \sim \frac{2\varepsilon^2 + 1}{\rho \varepsilon^2} \frac{\Delta \varepsilon}{\Delta H} \quad (27')$$

als Differentialgleichung:

$$P_H = \frac{2\varepsilon^2 + 1}{\rho \varepsilon^2} \frac{\partial \varepsilon}{\partial H} \quad (27)$$

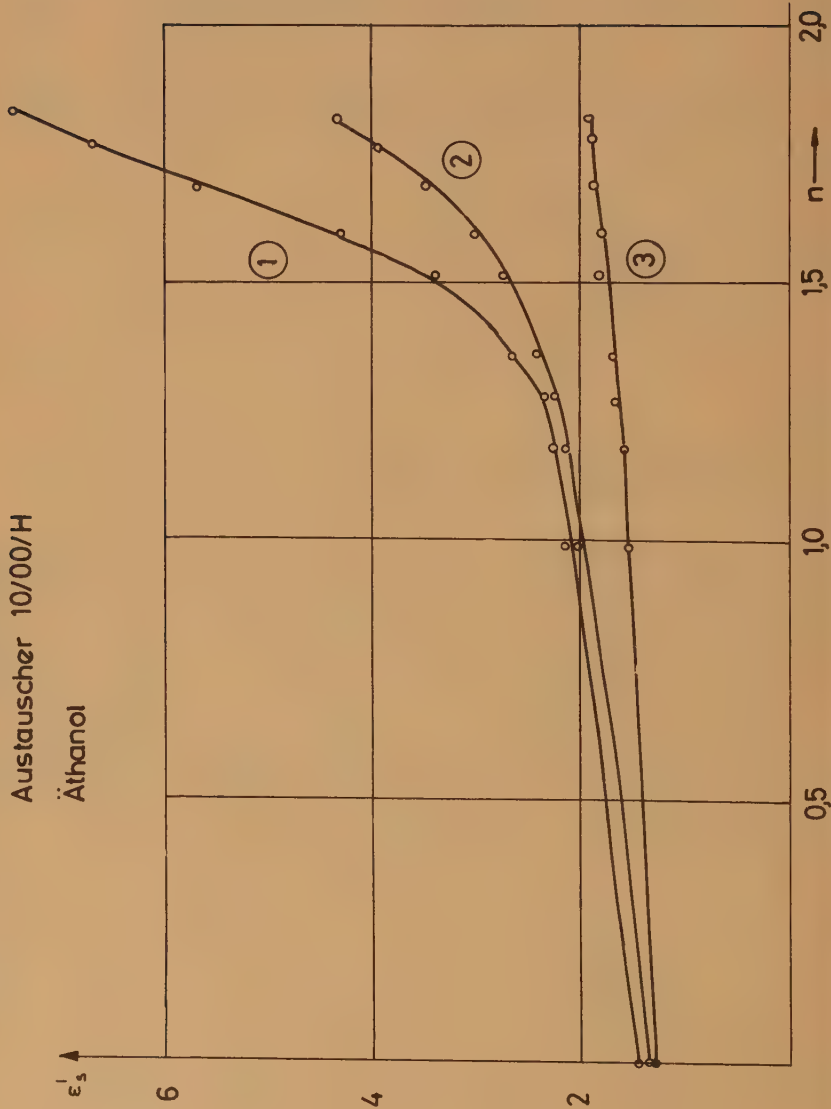
Für das ε obiger Gleichung kann man näherungsweise das gemessene scheinbare ε_s^1 einsetzen.

Die Kapazität der leeren Meßzelle ist eine Funktion ihrer geometrischen Abmessungen. Man kann sich eine Eichkurve anlegen mit dem Volumen des Inhalts als Funktion der Leerkapazität der Zelle. Die Leerkapazität und das Gewicht der Zelle wurden bei jeder Messung bestimmt. Also kann man die scheinbare Dichte und damit die spezifische Polarisierung aus den dielektrischen Messungen berechnen. Für die beiden Alkohole Methanol und Äthanol ergeben sich an den Austauschern 5/00/H und 10/00/H für $\gamma = 500$ kHz und im Zustand $n = 1$ Mol Alkohol/Val Austauscher die Werte:

	5/00/H	10/00/H
Methanol	$\sim 1,9$	$\sim 1,2$
Äthanol	$\sim 1,5$	$\sim 0,9$

ABB. 29

DK - n Diagramm
Austauscher 10/00/H
Äthanol



① = 220 kHz

② = 500 kHz

③ = 10 MHz

ABB. 30

$\operatorname{tg} \delta = f(\nu)$ Äthanol

Austauscher 10/00/H

① $n = 1,36$ Mol Äthanol
Val Austauscher

② $n = 1,52$

③ $n = 1,6$

④ $n = 1,69$

⑤ $n = 1,77$

⑥ $n = 1,83$

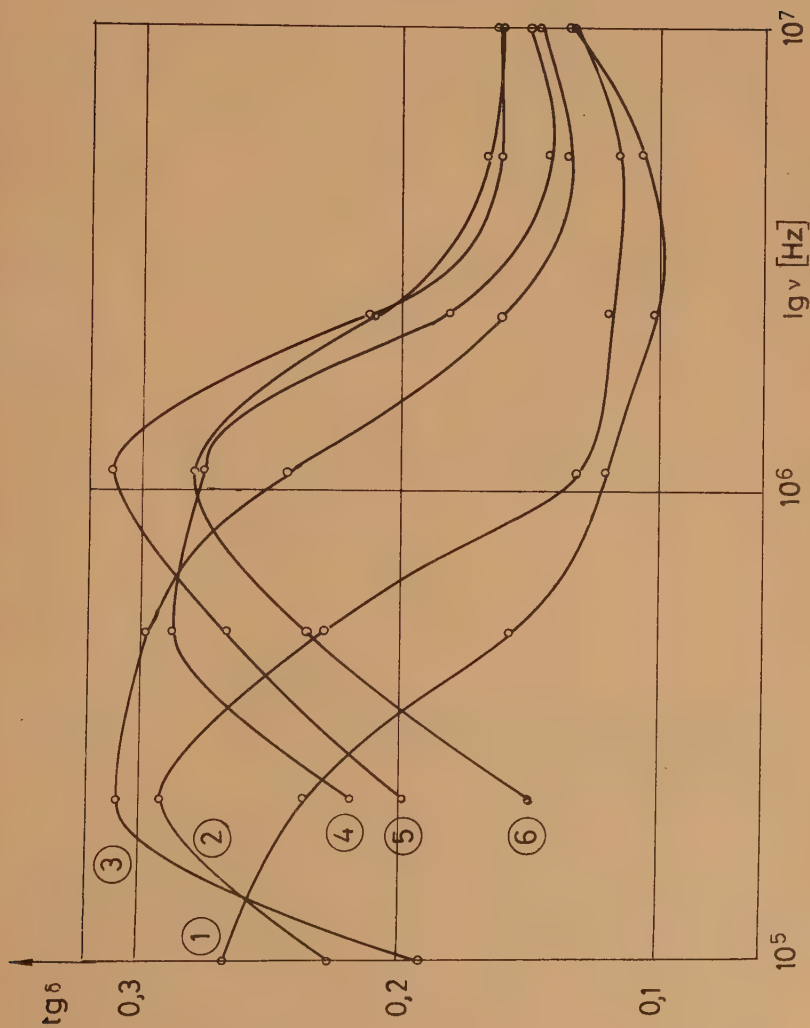


ABB. 31

DK - n Diagramm
Propanol

Austauscher 10/00/H

- ① $\nu = 220 \text{ kHz}$
- ② $\nu = 500 \text{ kHz}$
- ③ $\nu = 5,3 \text{ MHz}$
- ④ $\nu = 10 \text{ MHz}$

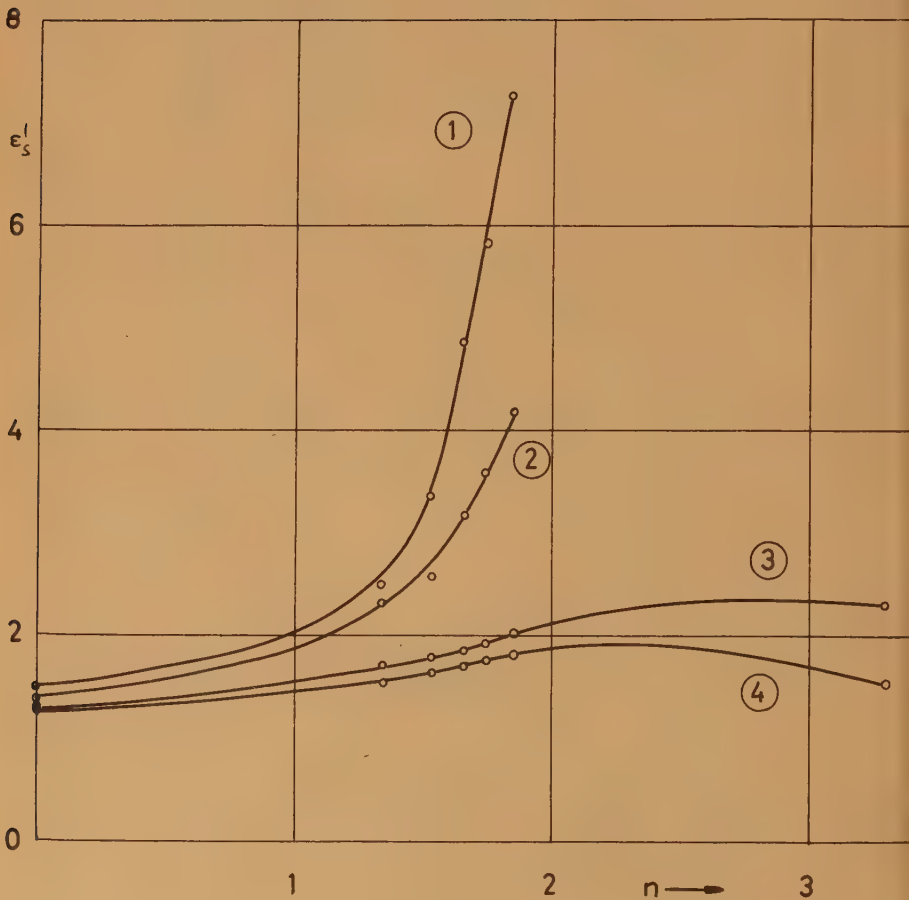
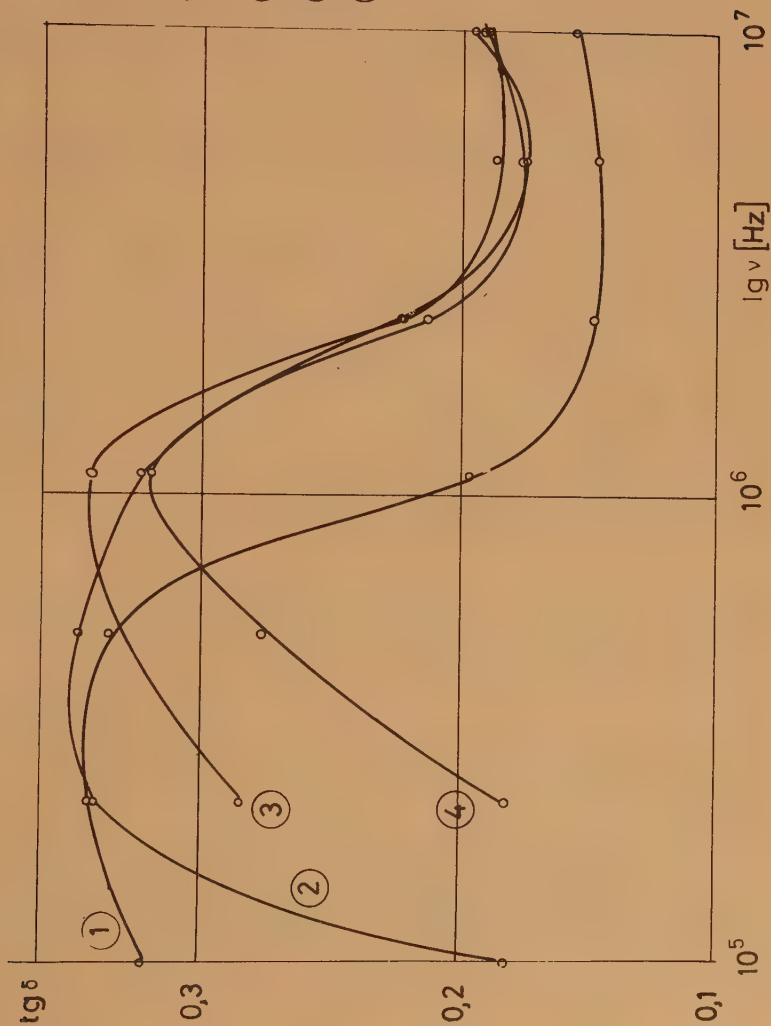


ABB. 32

$\text{tg } \delta = f(\nu)$ Propanol
Austauscher 10/00/H

- ① $n = 1,52$ Mol Propanol
Val Austauscher
- ② $n = 1,65$
- ③ $n = 1,74$
- ④ $n = 1,84$



Die Werte ergeben eine relativ feste Lage des Alkoholmoleküls, sie zeigen, daß es im Zustand $n = 1$ Mol Alkohol/Val Aust. kaum orientierbar ist.

3. 10/00/H Äthanol, n-Propanol.

An Hand der DK-Kurven des Äthanols am 10/00/H läßt sich der Einfluß der Frequenz verfolgen (Abb.29). Ein steiler Anstieg für $\nu = 220$ kHz geht über in eine schwache Steigung der DK bei $\nu = 10$ MHz. Beim Vergleich mit der DK des Methanols am Austausch 10/00/H bei $\nu = 500$ kHz (Abb.27) macht sich die größere Trägheit des Äthanolmoleküls in einem langsameren Anstieg der DK-Kurve bemerkbar.

Der $\text{tg } \delta$ zeigt ein Debyesches Maximum bei $n = 1,52$ und $n = 1,6$ Mol Äth./Val Aust. (Kurve 2 und 3 der Abb.30). Ein weiteres Debyesches Maximum tritt bei der Frequenz von 1,1 MHz bei den Zuständen $n = 1,69$, $n = 1,77$ und $n = 1,83$ Mol Äthanol/Val Aust. auf. Die Verbreiterung des Dispersionsmaximums bei $n = 1,69$ Mol Äth./Val Aust. von 700 kHz auf 1,1 MHz stellt eine Überlagerung zweier Zustände dar. Kurve 1, der $\text{tg } \delta$ für $n = 1,36$ Mol Äth./Val Aust. dürfte der Ausläufer eines unterhalb des meßbaren Frequenzgebietes liegenden Dispersionsmaximums sein.

Auch bei n-Propanol läßt sich der Anstieg der DK bei niedriger Frequenz im Zustand $n \approx 1,8$ Mol Propanol/Val Aust. zeigen. Die Trägheit des Propanolmoleküls bzw. der Abfall der DK läßt sich bei hoher Frequenz nachweisen (Abb.31).

Der $\text{tg } \delta$ zeigt, wie bei den anderen Alkoholen, eine Verschiebung des Dispersionsmaximums zu höheren Frequenzen mit zunehmendem n -Wert. Für $n = 1,65$ Mol Prop./Val Aust. ist das Maximum stark verbreitert, es reicht von 220 kHz bis 1,1 MHz. Offenbar werden hier zwei Zustände gleichzeitig angeregt. Wenn man sich nochmals auf die Überlegung bezieht, daß die Alkoholmoleküle Schwingungen gegen die Sulfonsäuregruppen ausführen,

so bedeutet dies wieder eine Unterstützung des Modells der Abb.16, wo zwei Alkoholmoleküle einer Sulfonsäuregruppe gegenüberstehen. Kurve 2 der Abb.32 stellt dann einen Augenblick dar, in dem gerade soviel Propanolmoleküle vorhanden sind, daß beide Zustände, $n = 1$ und $n = 2$ Mol Prop./Val Aust., gleich stark vertreten sind.

J) Die Berechnung der freien Aktivierungsenergie der Dipolorientierung.

Die Relaxationszeit kann man zur Berechnung der freien Aktivierungsenergie der Dipolorientierung verwenden. Nach der "Eyring chemical rate theory" ist für den Rotations- bzw. Translationsvorgang der Dipolorientierung eine freie Aktivierungsenergie $\Delta F^\ddagger$ nötig, um den Potentialberg zwischen benachbarten Gleichgewichtslagen zu überwinden. (Der Index bei F soll zum Ausdruck bringen, daß es sich hier um eine Aktivierungsgröße handelt und nicht um eine thermodynamische Größe). Die Zahl solcher Rotationen in der Zeiteinheit sei K , dann gilt:

$$K = \frac{1}{\tau} = \frac{kT}{h} e^{-\Delta F^\ddagger / RT} \quad \begin{array}{l} h = \text{Plancksches Wirkqu.} \\ k = \text{Boltzmannkonstante} \end{array} \quad (28)$$

Es ist nur die Frequenz $\omega_m = 2\pi\nu$ bekannt, bei der $\tan \delta$ sein Maximum erreicht. Zur Bestimmung von τ braucht man aber das Maximum von $\tan \delta$, bzw. ω_m .
Nach FRÖHLICH [15] gilt:

$$\tau = \frac{1}{\omega_m} = \frac{1}{\omega_m} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}} \quad (16')$$

also ist nur das Verhältnis $\epsilon_0/\epsilon_\infty$ maßgebend. Dieses läßt sich aus dem Verhältnis zweier ϵ -Werte im Dispersionsgebiet bestimmen. Bei den hier vorliegenden Messungen wurde nur die scheinbare

DK ϵ_s^1 des Austauscher-Alkohol-Luft-Gemisches bestimmt. Beim Quotienten zweier Meßwerte wird sich dieser Fehler annähernd herauskürzen. Die zwei ϵ -Werte im Dispersionsgebiet seien ϵ_{1s}^1 und ϵ_{2s}^1 . ϵ_{1s}^1 sei an der Stelle $\omega_1 = \omega_m^1$ genommen. Dann ist

$$\epsilon_1^1 = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (\omega_1 \tau)^2} \quad (13')$$

Setzt man

$$\omega_1 = \omega_m^1 = \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}} \quad (16'')$$

$$\hookrightarrow \epsilon_1^1 = \frac{2\epsilon_0}{1 + \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}} \quad (25)$$

ϵ_2^1 liege bei der Frequenz

$$\omega_2 = a\omega_1 = a \frac{1}{\tau} \sqrt{\frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}} \quad (26)$$

a sei positiv und so wählbar, daß $\omega_2 = a\omega_1$ noch im Dispersionsgebiet liegt, dann wird

$$\epsilon_2^1 = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + a^2 \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}} = \frac{\epsilon_\infty (a^2 + 1)}{1 + a^2 \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}} \quad (27)$$

Bildet man

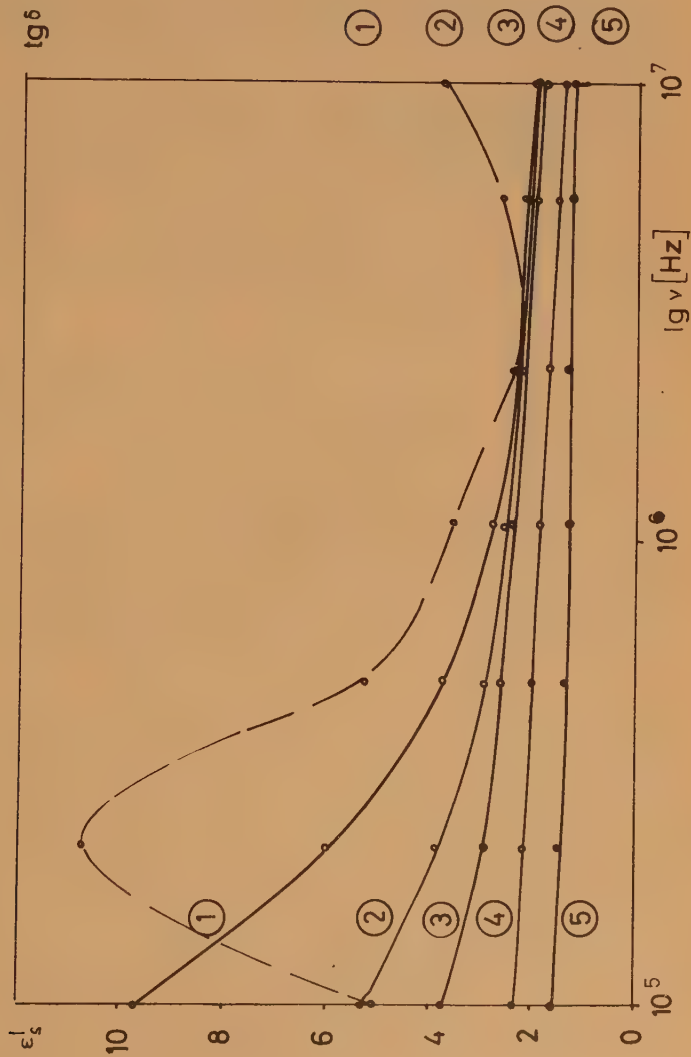
$$\frac{\epsilon_1^1}{\epsilon_2^1} = \frac{2\epsilon_0}{1 + \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}} \cdot \frac{\epsilon_\infty (a^2 + 1)}{1 + a^2 \frac{\epsilon_0}{\epsilon_\infty}} \quad (28)$$

so erhält man daraus $\epsilon_0/\epsilon_\infty$ zu

ABB. 33

$$\varepsilon = f(\nu)$$

$$\operatorname{tg} \delta = f(\nu)$$



①	$n = 2,28$	Mol Methanol
②	$n = 2,18$	Val Austauscher
③	$n = 1,84$	"
④	$n = 1,33$	"
⑤	$n = 0$	"

$$\frac{\epsilon_0}{\epsilon_{\infty}} = \frac{2 - a^2 \frac{\epsilon_1'}{\epsilon_2'}}{a^2 \frac{\epsilon_1'}{\epsilon_2'} + \frac{\epsilon_1'}{\epsilon_2'} - 2a^2} \quad (29)$$

Für das Verhältnis ϵ_1'/ϵ_2' kann näherungsweise $\epsilon_{4s}'/\epsilon_{2s}'$ gesetzt werden.

Abb.33 zeigt die DK ϵ_s' als Funktion der Frequenz für verschiedene Methanolgehalte n des Austauschers. Der Kurve 2, n = 2,18 Mol Meth./Val Aust., wurde der $\epsilon_{4s}'/\epsilon_{2s}'$ Wert entnommen. Die Dispersionskurve dazu ist gestrichelt eingezeichnet.

Für den Austauscher 10/00/H ergeben sich für Methanol, Äthanol und n-Propanol die Werte:

Alkohol	τ	$\Delta F^\#$	Mol Alk/Val Aust.
Methanol	$1,25 \cdot 10^{-6}$	9,2 kcal/Mol	2,18
Äthanol	$1,15 \cdot 10^{-6}$	9,13 "	1,52
n-Propanol	$1,28 \cdot 10^{-6}$	9,22 "	1,52

Die bei Zimmertemperatur gewonnenen $\Delta F^\#$ -Werte unterscheiden sich kaum. Sie liegen jedoch durchweg höher als der Wert von 8,59 kcal/Mol, den Bunzel (20) für Wasser fand.

K) Genauigkeit der Ergebnisse.

Die Meßgenauigkeit der DK wird durch Erwärmung des Dielektrikums während der Messung beeinflußt. Auch die Korngröße des Austauschers spielt eine Rolle.

Der relative Fehler beträgt ungefähr 1 %.

Bei der $\text{tg}\delta$ -Messung ist der relative Fehler von der Größe der dielektrischen Verluste abhängig, nach Angabe der Herstellerfirma des Meßgerätes schwankt er zwischen 3 % und 10 %.

Wichtig ist noch die Genauigkeit des Alkoholgehaltes des Austauschers. Diese Größe besteht aus dem volltrockenen Gewicht m_0 des Austauschers, der gequollenen Probe m und dem Beladungswert BW. Es gilt dafür die Formel:

$$n = \left(\frac{m}{m_0} - 1 \right) 1000 / M / BW$$

Für den mittleren Fehler $\bar{M}$ von n gilt:

$$\bar{M} = \sqrt{\Delta m^2 \left(\frac{\partial n}{\partial m} \right)^2 + \Delta m_0^2 \left(\frac{\partial n}{\partial m_0} \right)^2 + \Delta BW^2 \left(\frac{\partial n}{\partial BW} \right)^2}$$

$$\bar{M} = \sqrt{\Delta m^2 \left(\frac{1000/M}{BW} \cdot \frac{1}{m_0} \right)^2 + \Delta m_0^2 \left(\frac{1000/M}{BW} \left(\frac{1}{m_0^2} \right) \right)^2 + \Delta BW^2 \left(- \left(\frac{m}{m_0} - 1 \right) \frac{1000/M}{BW^2} \right)^2}$$

mit den Werten $m = 2g$ $\Delta m = 2mg$
 $m_0 = 1g$ $\Delta m_0 = 2mg$

und dem $BW = 5 \text{ Mol Alk./Val Aust.}$ bzw. $\Delta BW = 5 \cdot 10^{-3} \frac{\text{Mol Alk.}}{\text{Val Aust.}}$
wird $\bar{M} \approx 0,01 \text{ Mol Alk./Val Aust.}$

Der relative mittlere Fehler von n bei $n = 2 \text{ Mol Alk./Val Aust.}$ beträgt: $\bar{M} \approx 0,5 \%$.

L) Zusammenfassung.

- 1) Aus den Meßwerten der integralen Enthalpie am Polystyrol-sulfonsäureaustauscher Lewatit S 100 sowie aus den zum Vergleich gemessenen Werten der integralen Wärmetönung am hochporösen Austauscher ergibt sich, daß die zwischen den Sulfonsäuregruppen bestehenden Verknüpfungen durch Wasserstoffbrückenbindungen von Methanol und teilweise auch von Äthanol aufgebrochen werden. Die zum Aufschluß dieser Verknüpfungen nötige Energie ist von der Anlagungsenthalpie abzuziehen. Für eine Anlagerung ergeben sich nach den kalorimetrischen Messungen zwei Möglichkeiten:

ein Modell, bei dem die Alkoholdipole durch W.Br.Bi. gebunden werden,

ein Modell, bei dem zwei assoziierte Alkoholdipole in elektrostatischer Wechselwirkung mit einer Sulfonsäuregruppe stehen.

Beide Modelle sind gleich wahrscheinlich, Klärung bringen erst die dielektrischen Messungen.

- 2) Die Bindungsfestigkeit nimmt mit der Zahl der Methylen-gruppen ab; je länger der Alkoholrest, desto lockerer die Bindung.

Die Bindungsfestigkeit nimmt mit zunehmender Vernetzung der Austauschermatrix ab.

Die Abschätzung der mittleren Verweilzeit ergibt ebenfalls einen Rückgang mit zunehmendem Alkoholrest.

- 3) Die DK weist im Gegensatz zum Wasser bei keinem Alkohol und Austauscher eine ausgesprochene Stufenbildung auf. Es ist keine Abhängigkeit der DK vom Alkohol oder vom Vernetzungsgrad des Austauschers festzustellen. Der mit Wasserstoffionen beladene Austauscher nimmt zwei Moleküle, wie beim Wasser, auf. Aus den DK-Messungen ist zu ersehen, daß das Alkoholmolekül im elektrischen Wechselfeld eine Drehpendelbewegung ausführt.

Die Messung der Relaxationszeit ergibt, je nach Solvationszustand, einen oder mehrere Anlagerungszustände mit einer oder mehreren Relaxationszeiten.

Die spezifische Polarisation ergibt für Methanol und Äthanol an der H-Form des fünfprozentig und zehnprozentig vernetzten Austauschers für den Zustand $n = 1$ Mol Alk./Val Aust. einen niedrigen Wert und zeigt, daß das Molekül kaum orientierbar ist.

Der Wert der freien Aktivierungsenergie der Dipolorientierung, berechnet aus den gemessenen Enthalpiewerten, ist für alle Alkohole etwa gleich, liegt aber höher als der Wert für Wasser.

- 4) Eine zusammenfassende Betrachtung von DK und DV für alle vier Alkohole an einem Austauscher unterschiedlichen Vernetzungsgrades deutet auf ein Anlagerungsmodell der Abb.16 hin: zwei assoziierte Alkoholmoleküle in elektrostatischer Wechselwirkung mit einer Sulfonsäuregruppe. Für diese Überlegung spricht, daß die meisten Austauscher-Alkohol-Systeme Maxima des $\tan \delta$ bei $2,2 \cdot 10^5$ Hz und $1,1 \cdot 10^6$ Hz aufweisen, während die Schwingungen einer W.Br.Bi. bei 10^{12} Hz liegen.

M) Literaturverzeichnis.

- [1] G.Dickel, H.Degenhart, K.Haas, J.W.Hartmann, Z.phys.Chem., Neue Folge 20, 121, 1959
- [2] G.Dickel, K.Bunzl, Makromolekulare Chemie i.Druck
- [3] G.Zundel, H.Noller, G.-M.Schwab, Z.Elektrochemie Bd.66, 2, 129, 1962
- [4] K.Bunzl, Dissertation, Universität München, 1963
- [5] F.Helfferich, Ionenaustauscher, Weinheim Bergstraße 1959
- [6] K.Haas, Dissertation, Universität München, 1960
- [7] W.Hübner, Z.angewandte Phys., 456, 1950
- [8] W.Leo, W.Hübner, Elektrotechnik, Bd.4, Nr.11, 378, 1950
- [9] K.A.Ulbricht, Diplomarbeit, Universität München, 1962
- [10] P.Debye, Polare Molekeln, S.Hirzel, Leipzig, 1929
- [11] G.Zundel, Vortrag Halle, 1962
- [12] J.Hine, Reaktiv.Mechan.organ.Chem., Stuttgart, 1960, 79 dort weitere Hinweise
- [13] J.Frenkel, Z.Phys., 26, 117, 1924
- [14] G.C.Pimentel, A.C.McClellan, Hydrogen Bond, S.Franc.1960
- [15] H.Fröhlich, Theory of Dielectrics, Oxford, 1949
- [16] S.Flügge, Handbuch Physik, Berlin, 1956
- [17] D'Ans Lax, Springer Verlag Berlin, 1943
- [18] K.W.Wagner, Arch.Elektrotechnik, 2, 371, 1914
- [19] A.R.v.Hippel, Dielectrics and Waves, London, 1954
- [20] R.W.Sillars, J.Inst.Elec.Engrs., London, 80, 378, 1937
- [21] K.Lichtenecker, Phys.Z. 10, 1005, 1909
- [22] A.Büchner, Wiss.Veröff.Siemens Werke, 18, 84, 1939
- [23] R.H.Cole, D.W.Davidson, J.chem.phys., 19, 1484, 1951

Lebenslauf.

Am 28. April 1936 wurde ich als Sohn des Dr. Ing. G. Ulbricht und seiner Ehefrau, der Konzertsängerin Ruth Ulbricht (geb. Günther) in Berlin geboren.

Von 1942 bis 1947 ging ich in Berlin zur Volksschule, und nach Kriegsende in der Lüneburger Heide und in Hamburg. 1947 bis 1955 besuchte ich in Hamburg-Bergedorf, Meersburg a.B. und Ulm a.D. die Oberschule. Im Herbst 1953 erhielt ich ein Stipendium für einen einjährigen Amerikaaufenthalt nach Santa Paula, Kalifornien. Nach meiner Rückkehr legte ich zusammen mit meiner alten Klasse im Frühjahr 1955 in Ulm a.D. die Reifeprüfung ab.

Nach einem halbjährigen Praktikum bei der Firma Telefunken begann ich im WS 1955/56 an der Technischen Hochschule Stuttgart mit dem Studium der Physik. Im WS 1956/57 führte ich meine Ausbildung an der Universität München fort und legte hier 1959 das Vordiplom ab. Kenntnisse in praktischer Arbeit erwarb ich bei den Firmen Siemens und Dornier und bei der Deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt.

1960 bis 1962 führte ich unter der Leitung von Herrn Professor Dr.G. Dickel eine Diplomarbeit über die Wasseranlagerung an Kationenaustauschern durch. Im März 1962 begann ich eine Dissertationsarbeit, erlitt jedoch im April einen schweren Verkehrsunfall.

Im September 1962 fing ich stundenweise mit der Arbeit wieder an und konnte den experimentellen Teil vorliegender Dissertation unter Herrn Professor Dr.G. Dickel im September 1963 beenden.

